

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Marc HANUS

Ingénieur-Chimiste E. F. T.
Licencié ès Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION THERMIQUE DE DEUX POLYTEREPHTALAMIDES AROMATIQUES, A DES TEMPERATURES INFERIEURES A 410° C.

Soutenue le **15 JAN. 1972** devant la Commission d'Examen

M M. Ch. EYRAUD

G. VALLET

A. GUYOT

G. GAILLARD

Président

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552607_0028

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Marc HANUS

Ingénieur-Chimiste E. F. T.
Licencié ès Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION THERMIQUE DE DEUX POLYTEREPHTALAMIDES AROMATIQUES, A DES TEMPERATURES INFERIEURES A 410° C.

Soutenue le **15 JAN. 1972** devant la Commission d'Examen

M M. Ch. EYRAUD

Président

G. VALLET

A. GUYOT

G. GAILLARD

} Examineurs



12 JAN 1975

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice - Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice - Président : M. P. PONCET, Maître - Assistant.

3ème Vice - Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

U.E.R. médicale Grange - Blanche
U.E.R. médicale Alexis - Carrel
U.E.R. médicale LYON - Nord
U.E.R. médicale LYON - Sud - Ouest
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques
U.E.R. des Techniques de Réadaptation
U.E.R. de Biologie humaine
Institut Régional d'Education Physique et Sportive
U.E.R. de Mathématiques
U.E.R. de Physique
U.E.R. de Chimie et Biochimie
U.E.R. des Sciences de la Nature
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie
U.E.R. de Physique nucléaire
Institut Universitaire de Technologie I
Institut Universitaire de Technologie II
Observatoire

DIRECTEURS

M. le Professeur D. GERMAIN
M. le Professeur C. GIROD
M. le Professeur A. BERTOYE
M. le Professeur L. TOLOT
M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
M. le Professeur P. MOUNIER - KÜHN
M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
M. le Doyen J. BRACONNIER
M. le Professeur M. DUFAY
M. le Professeur D. GAUTHERON
M. le Professeur L. DAVID
M. le Professeur J. CHANEL
M. le Professeur A. SARAZIN
M. le Professeur L. FEUVRAIS
M. J. GALLET
M. le Professeur J. H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

Le travail que nous exposons a été effectué essentiellement au laboratoire de chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Lyon.

Nous adressons nos vifs remerciements à :

Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD, pour avoir bien voulu présider notre jury.

Monsieur G. VALLET, Maître de Conférences, pour avoir accepté de nous accueillir dans son service et de guider notre travail, avec patience et discernement. Nous lui sommes reconnaissant d'avoir su assurer notre formation scientifique et humaine.

Monsieur A. GUYOT, Directeur de recherches au C.N.R.S., qui nous a soutenu matériellement, avec lequel nous avons eu de fructueuses discussions et qui a bien voulu faire la critique de notre travail.

Monsieur G. GAILLARD, Président directeur général de la Société Nobel Hoechst-Chimie, qui, malgré ses obligations, a accepté de faire partie de notre jury.

Nous remercions aussi tous ceux qui nous ont aidé et notamment :

MM. J. ELLES (Section "Matières Plastiques" de l'E. F. T.)

Ph. COMTE et A. HUC (Département "Recherches Macromoléculaires" du C. T. C.) pour des mesures d'absorption I. R.

M. MATHIEU (Institut de recherches sur la catalyse) pour des mesures d'absorption I. R.

M. CHE (Institut de recherches sur la catalyse) pour les mesures de R. P. E.

J. VIALLE (Institut de recherches sur la catalyse) qui nous a prêté le matériel nécessaire aux dosages de l'eau.

P. EYRAUD (Faculté des sciences de Lyon) pour la spectrographie de masse.

Le service de microanalyse (Faculté des sciences de Lyon).

Nous n'oublions pas non plus nos camarades de laboratoire et particulièrement MM. Ph. BERTICAT, J. F. MAY et l'équipe dynamique des "pionniers" qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail et avec lesquels nous demeurons en excellentes relations.

INTRODUCTION

Durant les dix dernières années de nombreux travaux ont été entrepris en vue de mieux connaître le comportement thermique des polyamides.

De telles études aident notamment à déterminer la structure moléculaire, la nature des groupes terminaux et des réticulations . Elles apportent des renseignements sur la force de différents types de liaisons inter ou intramoléculaires , les cinétiques de dépolymérisation etc. . .

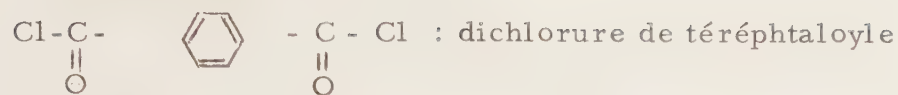
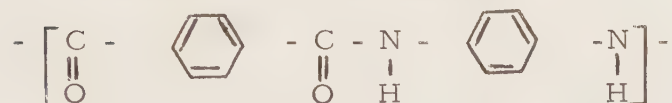
Les mécanismes sont d'autant plus nombreux et compliqués que le nombre de liaisons susceptibles de se modifier ou de se rompre est important. C'est le cas en général avec les chaînes aliphatiques, même à des températures relativement peu élevées.

C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier des polyamides aromatiques linéaires et plus particulièrement les polycondensats obtenus par action du chlorure de téréphtaloyle sur la paraphénylène diamine d'une part et la benzidine d'autre part. Nous espérons ainsi mieux saisir les propriétés de la liaison amide qui possède une énergie plus faible que celle des liaisons aromatiques voisines mais peut cependant, dans ce cas, être stabilisée par la présence de noyaux aromatiques adjacents.

Les produits envisagés, de symétrie différente, ont déjà été préparés et partiellement caractérisés (1) . Toutefois la connaissance de leur mode de préparation est restée fragmentaire (2)(3) et leur comportement thermique n'a pratiquement été analysé qu'à haute température, au dessus de 500°C (4)(5).

De ce fait notre travail comporte deux parties. La première concerne la préparation et la caractérisation des polyamides. La deuxième est consacrée à la détermination des modifications de structure sous l'influence de la chaleur. L'étude du polybenzidine téréphtalamide, entreprise dans le but de compléter celle du polyparaphénylène téréphtalamide, est plus partielle.

Les monomères de départ sont aromatiques, difonctionnels et possèdent leurs groupes réactifs en para l'un de l'autre. Leur enchaînement de type tête à queue doit normalement donner des polymères linéaires et relativement rigides.

MonomèresPolymères correspondants

polyparaphénylène téréphtalamide (I)



polybenzidine téréphtalamide (II) .

PREMIERE PARTIE

I - PREPARATION DES POLYCONDENSATS

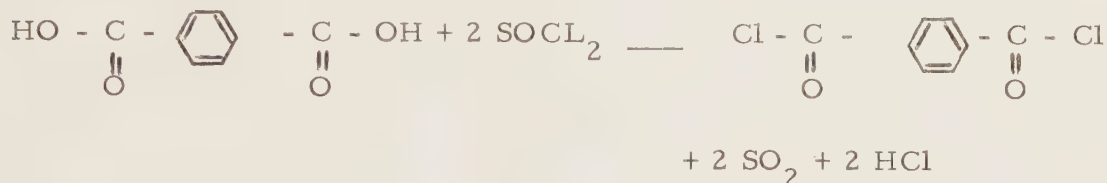
II - CARACTERISATION DES POLYTEREPHTALAMIDES

I - PREPARATION DES POLYCONDENSATS :

A) OBTENTION DES MONOMERES

A1) Dichlorure de téréphtaloyle

Nous le préparons à partir d'acide téréphtalique commercial, par action du chlorure de thionyle SOCl_2 (6) :



Cette méthode de chloruration est certainement l'une des plus intéressantes car les produits secondaires, issus de la réaction, sont faciles à éliminer.

Le mode opératoire consiste en un chauffage à reflux, pendant une dizaine d'heures, de 160 g d'acide téréphtalique mis en suspension dans 3 l de tétrachlorure de carbone, en présence de 160 cm³ de chlorure de thionyle, fraîchement distillé (E : 78,5°C).

On obtient, après distillation du tétrachlorure de carbone et du chlorure de thionyle, de grandes aiguilles légèrement colorées en jaune, qui cristallisent. Elles sont séchées dans une étuve aérée, à une température comprise entre 40 et 45°C.

La purification est faite par solubilisation et reprecipitation successives, à partir d'éther de pétrole. Cependant la décoloration totale ne peut s'obtenir que par un chauffage à reflux, en présence de noir animal et nécessite une filtration à chaud.

Le produit final se présente sous la forme de cristaux blancs fondant à 80°C (température mesurée sur un banc Kopfler). Le rendement maximal de la préparation est de 60%.

Par ailleurs les résultats de l'analyse organique élémentaire sont conformes aux valeurs déduites de la structure théorique (tableau I).

Tableau 1

	Valeurs théoriques	Résultats expérimentaux
C%	47,3	47,1 $\pm$ 0,3
H%	1,97	2,05 $\pm$ 0,3

Signalons, comme propriété particulièrement intéressante de ce dichlorure, son excellente résistance à l'hydrolyse (7) (8).

A2) Paraphénylène diamine :

Les produits commerciaux ne présentant aucune garantie de pureté, nous avons dû envisager de les purifier.

Parmi les méthodes qui s'offraient à nous, seule la sublimation s'est révélée satisfaisante pour préparer de faibles quantités de réactifs. En effet, cette diamine se sublime dès sa température de fusion. Elle donne alors des cristaux blancs et secs qui fondent vers 140°C.

Les résultats de l'analyse sont, ici, également conformes aux valeurs théoriques (tableau 2) .

Tableau 2

	Valeurs théoriques	Résultats expérimentaux
C %	66,66	66,8 $\pm$ 0,3
H %	7,40	7,6 $\pm$ 0,3
N %	25,92	25,7 $\pm$ 0,3

Comme la plupart des diamines, la paraphénylène diamine est soluble dans l'eau :

3,8 g dans 100 cm³ à 24°C ;

669 g dans le même volume à 100°C.

Elle est soluble également dans les solvants organiques.

A3) Benzidine.

Nous utilisons la benzidine "pour analyses", qui se présente sous la forme d'une poudre blanche fondant à 127,5°C. Sa couleur, son point de fusion et les résultats de son analyse étant conformes aux données de la littérature, nous considérons qu'il n'est pas nécessaire de la purifier.

Cette diamine est peu soluble dans l'eau. Sa solubilité n'est, en effet, que de 0,04 g dans 100 cm³, à 12°C et de 0,94 g dans le même volume, à 100°C (9). Elle se dissout davantage dans l'alcool et, surtout, dans l'éther.

B) SYNTHESE DES POLYMERES :

B1) Choix de la méthode de polycondensation.

La méthode retenue devait nous permettre de préparer, dans des conditions reproductibles, des polyparaphénylène et polybenzidine téréphtalamides de masses moléculaires suffisamment élevées et si possible voisines, avec un rendement satisfaisant, sans chercher à atteindre leurs valeurs maximales.

α) Généralités - bibliographie.

Deux techniques paraissaient possibles :

- la polycondensation en masse, par fusion.
- la polycondensation en solution.

En fait la première n'est pas utilisable pour préparer des polyamides entièrement aromatiques par suite de leur infusibilité. Le risque de décomposition du milieu réactionnel est très grand et la formation de composés mal définis accompagne celle des polycondensats.

La seconde technique est encore d'une utilisation difficile : les polytéréphtalamides sont peu gonflés par les solvants habituels. Ils précipitent rapidement. Il s'ensuit que leur masse moléculaire n'atteint pas une valeur élevée. Par contre, dans ce procédé, la polycondensation est rapide, de l'ordre de quelques minutes et l'appareillage est simple. De plus, on peut facilement contrôler les facteurs qui agissent sur la réaction.

En accord avec G. ROQUES et J. NEEL (10) c'est cette dernière méthode que nous retenons pour préparer nos polymères.

Elle est basée sur la réaction bien connue de SCHOTTEN BAUMANN (11), (12), (13) entre un chlorure d'acide et une diamine. Il se dégage de l'acide chlorhydrique qui peut donner avec celle-ci un chlorhydrate. Aussi peut-on améliorer le rendement en libérant l'amine par addition d'une base.

Il existe deux façons d'effectuer la polycondensation en solution :

En phase homogène

On choisit soit deux solvants miscibles, soit un solvant unique pour dissoudre séparément chacun des monomères. Les solutions ainsi préparées sont additionnées sous agitation et le polymère précipite au fur et à mesure de sa formation.

Divers chercheurs, dont PW. MORGAN, S. KWOLEK (14)(15), G. ROQUES (16), ont étudié cette méthode et préconisent l'emploi de solvants polaires pour accroître la vitesse de réaction et favoriser la solubilisation, ou du moins le gonflement, des polycondensats. Cependant

la masse moléculaire des produits obtenus est généralement plus faible que dans le cas de la polycondensation interfaciale.

Polycondensation interfaciale

Cette méthode a été décrite par P.W. MORGAN et ses collaborateurs (17). On utilise deux solvants non miscibles. Les réactifs migrent à travers l'interface et la réaction conduit à la formation d'un film de polymère. Il y a deux manières d'opérer :

- sans agitation : cette technique est inutilisable ici car les films formés par le polymère sont irrécupérables par suite de leur fragilité.
- avec agitation : l'interface est constituée par la surface de contact des gouttelettes de la phase dispersée.

Le solvant, généralement utilisé pour dissoudre la diamine, est l'eau. Elle présente l'avantage d'être miscible à une faible quantité de solvants organiques et de ne pas réagir chimiquement. Elle solubilise très bien la plupart des bases employées pour neutraliser l'acide formé au cours de la polycondensation. Son action hydrolysante sur le chlorure d'acide est très peu marquée et ce dernier n'a aucune affinité pour elle. Il n'en est pas de même pour la diamine qui présente une certaine solubilité dans la phase organique servant à dissoudre le chlorure d'acide et peut ainsi y diffuser. Les polyamides se forment préférentiellement dans ce milieu, près de l'interface en donnant une membrane gonflée de solvant. Le phénomène de diffusion des monomères ou des oligomères à travers celle-ci aura une importance considérable pour l'évolution de la réaction. Par ailleurs, tous les facteurs sur lesquels nous pouvons agir, tels que :
durée et vitesse d'agitation - température - présence éventuelle d'émulsifiants - nature des solvants - pH du milieu - nature de la base acceptrice et concentration, ont également une influence (18).

Nous avons essayé de faire le point sur les travaux des dix dernières années concernant l'étude de ces différents facteurs et nous allons tenter d'en dégager les principales conclusions.

a) durée de l'agitation :

W.R. SORENSEN, T.W. CAMPBELL (19) ainsi que P.W. MORGAN (20) admettent que la réaction est totale en moins d'un quart d'heure lorsqu'on se place dans les conditions stoechiométriques. Ce temps est aussi fonction de la concentration et de la vitesse d'agitation.

b) vitesse de l'agitation :

Différents chercheurs (20)(21) signalent que le poids moléculaire et le rendement augmentent avec la vitesse d'agitation, ceci pour une forme de récipient et un volume déterminés. La géométrie du milieu agité influe nettement sur la vitesse en différents points donc sur les conditions de la réaction.

c) température :

Elle modifie la constante d'équilibre de la polycondensation (22). Une température relativement basse favorise le déplacement de la réaction dans le sens de la production de groupes amides . L. B. SOKOLOV et T. V. KUDIM (23) obtiennent des masses moléculaires maximales avec le polyparaphénylène téréphtalamide, en opérant à 50°C mais le rendement est assez faible. G. ROQUES (16) note qu'une augmentation de température favorise l'hydrolyse du chlorure d'acide.

d) émulsifiants :

Ceux-ci ne permettent pas toujours d'obtenir un degré de polycondensation plus élevé. L. V. TURETSKI et L. B. SOKOLOV (24) ont montré que l'utilisation de certains agents tensio-actifs tel le lauryl-sulfonate de sodium entraînait une diminution du poids moléculaire du polyparaphénylène téréphtalamide. Souvent ils ne sont pas chimiquement inertes et leurs groupes actifs peuvent réagir avec le chlorure d'acide ou même avec les fonctions terminales du polycondensat. Il ne paraît pas nécessaire de les employer.

e) nature du solvant organique :

Le solvant détermine les vitesses de diffusion des réactifs, leur coefficient de partage et le maintien en solution du polymère. Aucune règle précise ne se dégage des travaux de H. MARK (3), L. V. TURETSKY (24) et O. Y. A. FEDOTOVA (25). Le premier obtient les poids moléculaires maximaux avec la cyclohexanone, les autres avec l'octane ou le tétrachlorure de carbone.

f) nature de la base acceptrice et pH :

L. B. SOKOLOV et T. V. KUDIM (26) ont observé l'effet d'une variation du pH sur la viscosité du polyparaphénylène téréphtalamide . Celle-ci est maximale en présence d'acide chlorhydrique, vers pH 6. Il y a, par contre, consommation de diamine pour neutraliser l'acide formé au cours de la polycondensation, ce qui baisse nettement le rendement. C'est pourquoi on préfère travailler à un pH supérieur à 7, tout au moins au début de la réaction et utiliser une base, forte généralement, à raison de deux molécules pour une de monomère.

g) concentration des monomères :

Seule, la diamine diffuse vers la phase opposée, c'est-à-dire le solvant organique, la réaction ayant lieu dans ce dernier milieu . Le chlorure d'acide est en excès à tout instant. Une quantité plus importante du monomère basique devrait contrebalancer ce phénomène. Selon E. E. MAGAT (1), il n'en est rien. La diffusion des molécules est vraisemblablement freinée par la membrane de polymère.

Afin de prévenir les risques de blocage des groupes terminaux

par suite de l'excès d'un monomère par rapport à l'autre, nous préférons choisir des quantités équimoléculaires de réactifs, en accord avec la grande majorité des chercheurs et notamment O. Y. A. FEDOTOVA (25), L. B. SOKOLOV (26) et V. E. SHASHOUA (27). Ceux-ci obtiennent de bons résultats en opérant avec des concentrations en monomère de l'ordre de 0,025 à 0,050 mole l^{-1} .

Conclusions

Bien que les études sur l'influence des facteurs énumérés soient relativement disparates, divers points peuvent être considérés comme acquis :

- seule, la polycondensation en solution, avec agitation, peut être utilisée. Le système interfacial donne les meilleurs résultats.

- l'effet des émulsifiants paraît néfaste sinon sur le poids moléculaire, du moins sur le rendement et la pureté des produits préparés. Il n'est pas indispensable de les utiliser.

- il faut que les solvants et les monomères soient purs, pour éviter les réactions parasites.

Dans le tableau suivant nous avons résumé les principales données bibliographiques, en notre possession :

FIGURE I

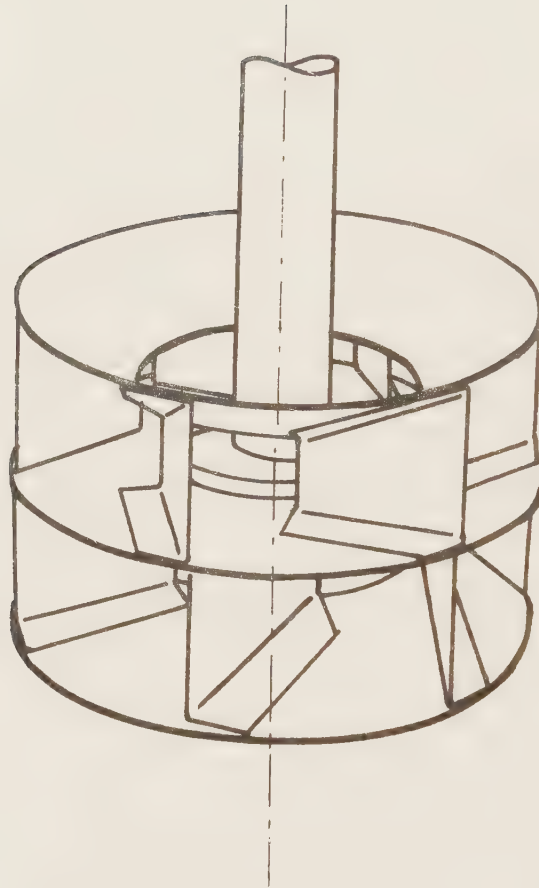


FIG. 1 : Schéma de la turbine centripète, utilisée au cours des préparations.

Tableau 3

Durée de l'agitation	Supérieure à 15 minutes
Vitesse d'agitation	Pas d'indication précise
Température	20 à 50°C
Nature du solvant organique	Pas d'indication précise
Nature de la base - pH -	Base forte
Concentration des monomères	0,025 à 0,050 mole. l ⁻¹

Par une série d'essais préliminaires nous avons essayé de compléter ce tableau afin de mieux connaître les conditions opératoires d'une bonne préparation.

β) Essais préliminaires :

1) Appareillage :

Il se compose de béciers de forme haute de 1 000, 2 000 et 3 000 cm³ pouvant être recouverts d'un couvercle en acier inoxydable percé en son centre afin de laisser la place à l'arbre de l'agitateur.

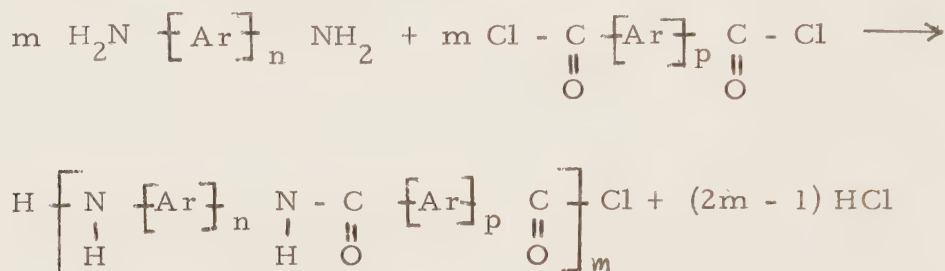
Ce dernier est un agitateur électrique "Turbotest" Rayneri. Le moteur a une puissance de 0,25 CH et tourne à une vitesse maximale de 2 800 t/mn. Il peut être monté en série avec un alternostat, ce qui permet de faire varier sa vitesse. De plus il est capable d'agiter des volumes compris entre 0,1 et 30 litres. L'arbre porte-turbine, entraîné par le moteur, peut être équipé de turbines interchangeables. Nous travaillons à l'aide d'une turbine centripète de diamètre 5,5 cm avec laquelle nous obtenons une bonne dispersion de la phase organique (Fig. 1). Afin de maintenir les solutions à une température constante, nous plaçons nos récipients dans une cuve, thermostatée à $\pm 0,2^\circ\text{C}$ au moyen d'un thermostat Haake ED.

2) Mode opératoire général :

Chaque monomère est dissous séparément dans son solvant. On additionne alors, sous forte agitation, la solution de chlorure d'acide à celle de diamine placée dans un bécier. La réaction démarre instantanément, avec l'apparition d'une coloration jaunâtre propre au polymère en suspension. Celui-ci se rassemble au sein de la phase organique dès que cesse l'agitation.

3) Résultats obtenus sur le polyparaphénylène téréphtalamide :

Nous indiquerons comme caractéristiques du mode d'obtention d'un polymère le rendement R avec lequel il a été préparé et sa viscosité intrinsèque $[\eta]$ (28) mesurée dans l'acide sulfurique concentré, après purification. Le rendement est exprimé en pourcentage et calculé à partir de l'équation générale de la polycondensation :



Ar désigne le noyau aromatique et m le nombre de molécules de chacun des monomères de départ. La viscosité intrinsèque est mesurée au moyen d'un viscosimètre de type Ubbelohde dont le capillaire a un diamètre de 1 mm. La température est maintenue constante à $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ en plongeant le viscosimètre dans un bain thermostaté.

Les mesures sont faites à pression constante à l'aide d'un dispositif imaginé par M. P. APPLÉBEY (29) et amélioré par K. H. MEYER, VAN DER WJICK (30) et G. VALLET (31).

Le solvant utilisé est l'acide sulfurique RP, de densité 1,83.

La solution mère est obtenue en solubilisant environ 0,25 g de polymère purifié, dans 50 cm³ d'acide, 24 heures avant les mesures. Les valeurs trouvées pour $[\eta]$ et R sont reproductibles, respectivement, à 1,5 et 1% près.

a) Durée de l'agitation :

Les paramètres fixés sont :

- la température : 25°C
- la vitesse d'agitation : 2 000 tours/mn
- les concentrations :
 - paraphénylène diamine : 1/300 mole soit 0,36 g dissous dans 100 cm³ d'eau.
 - dichlorure de téréphtaloyle : 1/300 mole soit 0,676 g, dissous dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone.
 - carbonate de sodium : 1/150 mole, ajouté à la phase aqueuse.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4 .

FIGURE 2

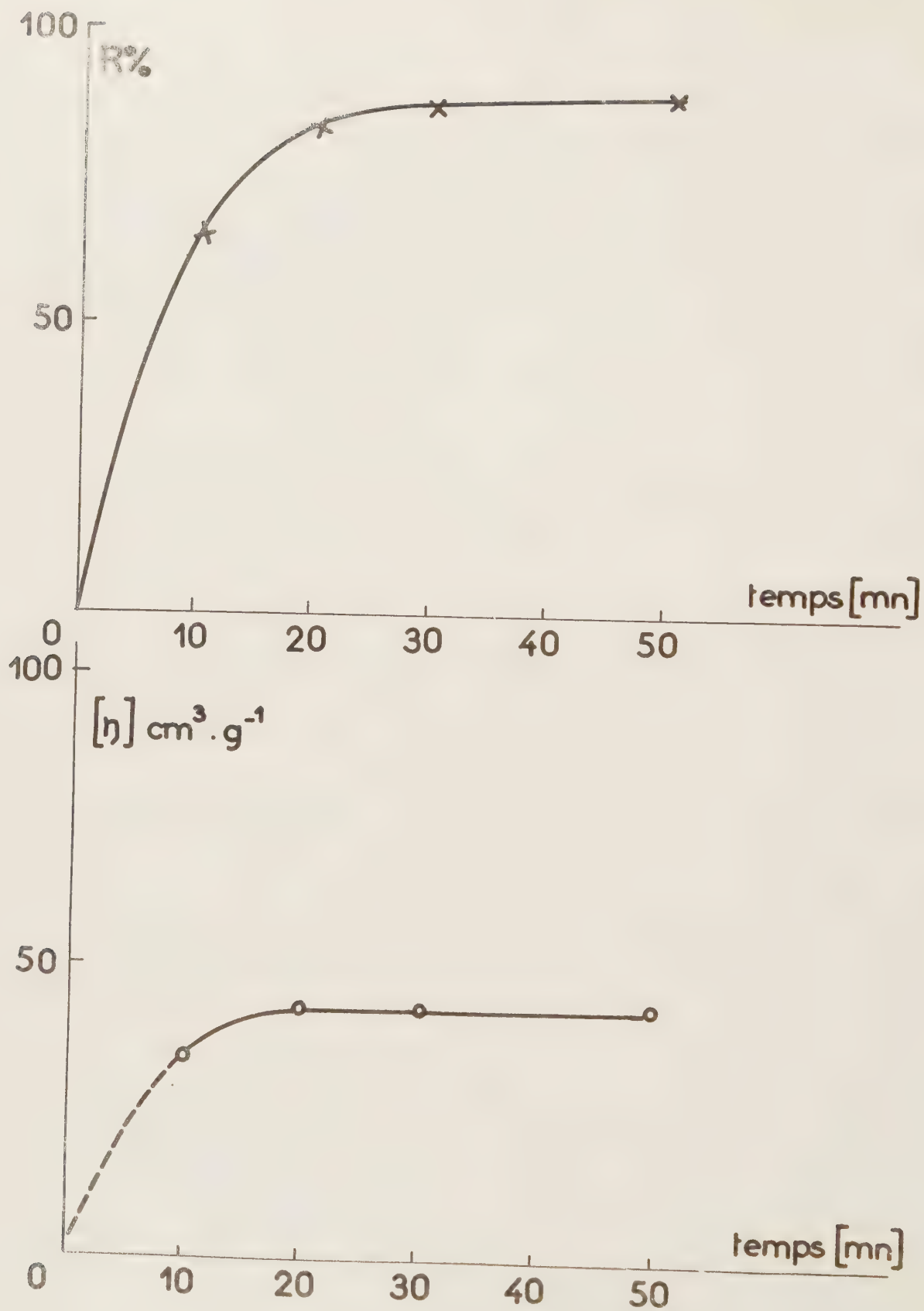


FIG. 2 : Variations de la viscosité intrinsèque et du rendement de fabrication d'un poly p. phénylène téréphtalamide, en fonction du temps.

Tableau 4

Temps (minutes)	10	20	30	50
$[\eta] \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	34	42	42	42
R %	65	84	87	88

Si l'on porte la viscosité intrinsèque en fonction du temps, on constate qu'après 30 minutes, le poids moléculaire maximal a été atteint. Le rendement continue d'augmenter mais de plus en plus lentement, par suite d'une plus grande difficulté de diffusion des réactifs à travers le film de polymère (fig. 2). Nous avons estimé qu'après 30 minutes il avait acquis une valeur satisfaisante.

Ce résultat est confirmé en remplaçant le tétrachlorure de carbone par le chloroforme, les autres conditions étant identiques.

Pour ce dernier solvant lorsque la durée de l'agitation passe de 30 à 50 minutes, la viscosité intrinsèque reste égale à $35 \text{ cm}^3/\text{g}$; le rendement croît de 75 à 77% .

Il nous paraît donc correct d'adopter pour les essais suivants une durée d'agitation de 30 minutes .

b) Vitesse d'agitation

Dans cette étude les divers paramètres, autres que la vitesse, ont les mêmes valeurs que précédemment, la durée de l'agitation étant fixée à 30 minutes. L'appareillage dont nous disposions a limité notre choix des vitesses.

Les trois premiers essais sont effectués à l'aide de l'agitateur "Turbotest", le dernier avec un mixer, à vitesse constante de 16 000 tours/mn.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

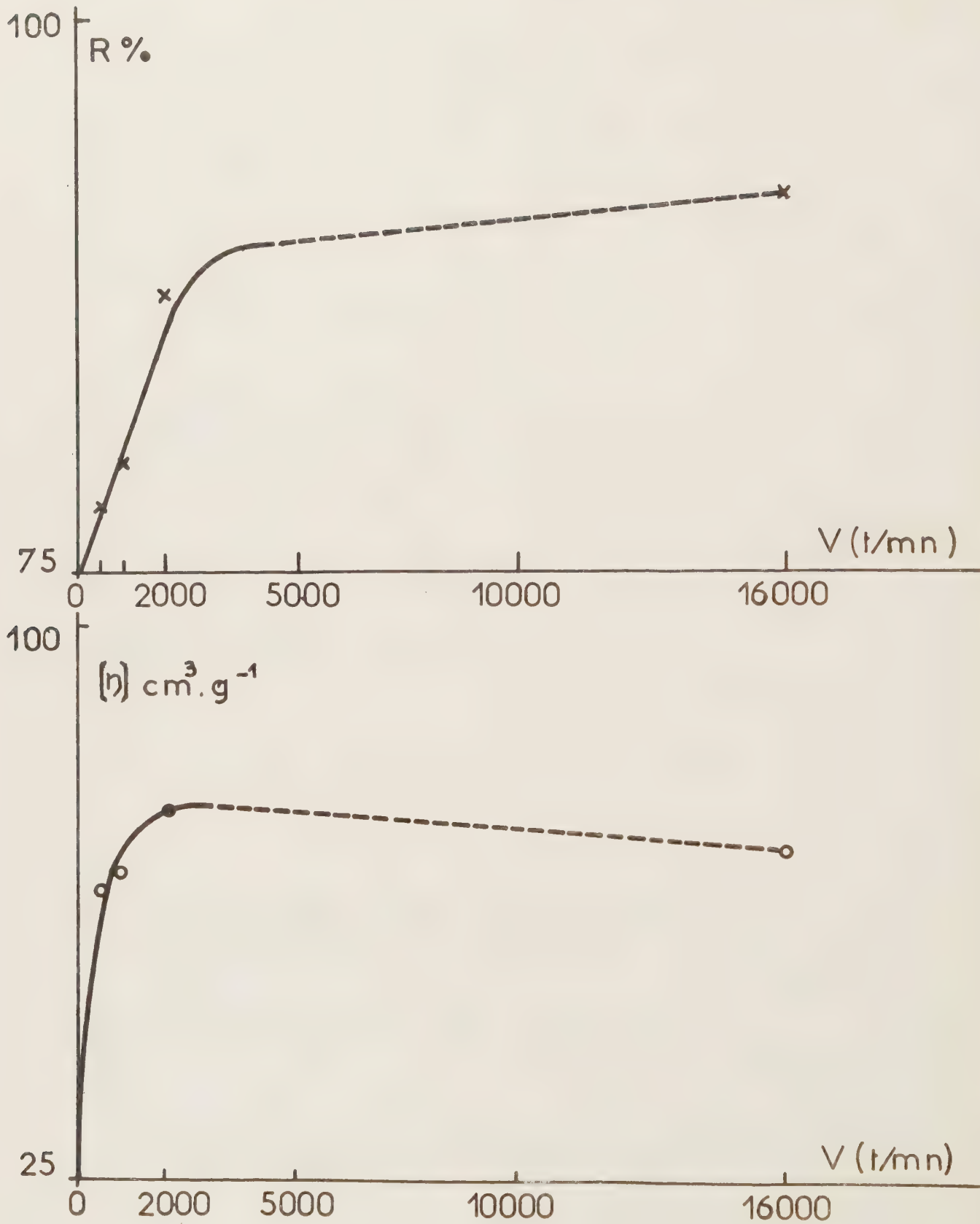


FIG. 3 : Variations de la viscosité intrinsèque et du rendement de fabrication d'un poly p. phénylène téréphtalamide, en fonction de la vitesse d'agitation.

Tableau 5

Vitesse en tours/mn		500	1000	2000	16000
Solvant : tétrachlorure de carbone CCl_4	$[\eta] \text{ cm}^3/\text{g}$	38	39	42	40
	R %	78	80	87	92
Solvant : chloroforme CHCl_3	$[\eta] \text{ cm}^3/\text{g}$	--	32	35	33
	R %	--	74	75	84

C'est à 2000 tours/mn que nous obtenons la viscosité la plus importante pour un rendement satisfaisant. A 16 000 tours, ce dernier est le plus élevé. Ceci s'explique comme précédemment, en supposant que la diffusion des réactifs s'accélère avec l'agitation. Cependant la légère diminution de $[\eta]$ ne justifie pas l'emploi d'une vitesse aussi grande (fig. 3 : cas du tétrachlorure de carbone).

c) Température :

En opérant à 50°C au lieu de 25°C , toutes les autres conditions restant identiques, nous observons simplement que la viscosité intrinsèque et le rendement ne varient pas de façon très sensible pour les deux solvants étudiés.

Tableau 6

Solvant	Température	$[\eta]$ cm ³ /g	R %
Tétrachlorure de carbone	25°C	42	87
	50°C	42	87
Chloroforme	25°C	35	75
	50°C	35	76

Une température de 25°C étant suffisante et facile à contrôler, nous l'adopterons pour nos préparations ultérieures.

d) Nature des solvants.

Les paramètres fixes sont, ici, la durée, la vitesse d'agitation, la concentration des réactifs. La diamine et la base acceptrice sont dissoutes dans l'eau. Seul, change le solvant organique. Celui-ci est caractérisé par son point d'ébullition Eb, son moment dipolaire μ exprimé en debyes et sa densité d ; K représente le coefficient de partage de la diamine entre l'eau et les solvants étudiés, en l'absence de base acceptrice et de chlorure d'acide, pour une concentration égale à 1/30 mole. l⁻¹.

Les résultats sont exprimés dans le tableau 7 .

Tableau 7

Solvants	Eb: d °C	η	d	K 25 °C eau/solv. org.	R %	$[\eta]$ cm ³ . g ⁻¹
Tétrachlorure de carbone <chem>ClC(Cl)(Cl)Cl</chem>	76,8	0	1,6	70	87	42
Chloroforme <chem>ClC(Cl)Cl</chem>	60	1,15	1,45	15	75	35
Chlorure de méthylène <chem>ClCCl</chem>	40	1,5	1,42	7	83	33
Toluène <chem>Cc1ccccc1</chem>	110	0,39	0,87	30	90	31
Cyclohexanone <chem>O=C1CCCCC1</chem>	156	2,75	0,95	60	93	49

Aucune règle ne se dégage de l'examen de ce tableau. Nous n'avons pu déterminer une relation simple entre la viscosité intrinsèque, le rendement et les différentes constantes physiques du solvant.

La cyclohexanone et le tétrachlorure de carbone donnent les meilleurs résultats. Cependant nous utiliserons par la suite ce dernier car la cétone semble provoquer une réaction secondaire. En effet une coloration se développe lors de la mise en solution de la diamine.

e) pH et nature de la base acceptrice de l'acide chlorhydrique dégagé.

Les paramètres fixés restent les mêmes, le solvant organique unique est le tétrachlorure de carbone. Seule, varie la nature de la base ajoutée à la phase aqueuse. Sa concentration reste toutefois constante et égale à 1/150 mole.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 8

Bases acceptrices	pH de la solution aqueuse	R %	$[\eta] \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Soude : NaOH	12,2	86	39
Potasse : KOH	12,2	84	40
Carbonate de sodium : $\text{Na}_2 \text{CO}_3$	10,8	87	42
Triéthylamine : $(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{N}$	10,2	88	46
Bicarbonate de sodium : NaHCO_3	8,5	93	29

Par ailleurs nous avons fait quelques essais en l'absence d'accepteur et en acidifiant plus ou moins la solution aqueuse au moyen d'acide chlorhydrique, avant d'y ajouter la phase organique. Les résultats sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9

	pH	R %	$[\eta] \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Acide chlorhydrique ajouté à la phase aqueuse	6	85	32
	3	60	34
	2	54	30

FIGURE 4

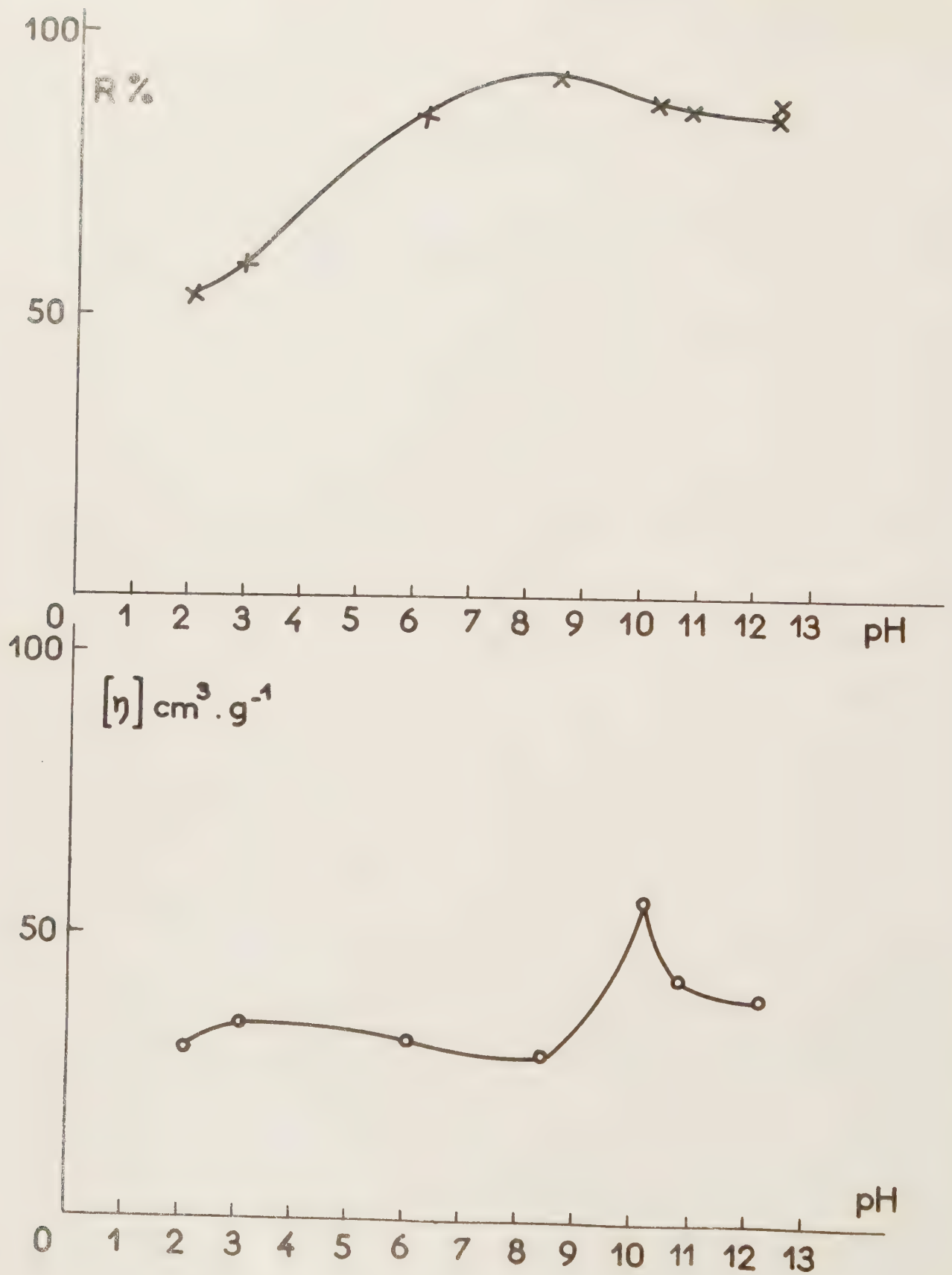


FIG. 4 : Variations de la viscosité intrinsèque et du rendement de fabrication d'un poly p. phénylène téréphtalamide, en fonction du pH du milieu.

En portant le rendement et la viscosité en fonction du pH on peut construire les courbes de la figure 4.

L'examen de celles-ci montre que le rendement est maximal au voisinage de la neutralité. La viscosité est minimale vers pH 8,5 et, au contraire, maximale à un pH compris entre 8,5 et 11. Il paraît donc préférable de travailler avec une base acceptrice forte vers pH 9-10.

Le carbonate de sodium et la triéthylamine donnent les meilleurs résultats. Notre préférence va à la première base qui risque moins de provoquer des réactions secondaires que l'amine tertiaire, cette dernière pouvant, selon certains auteurs (32), réagir avec le chlorure d'acide, aux dépens de la diamine.

Des préparations effectuées dans les mêmes conditions, avec le chloroforme comme solvant et trois bases acceptrices différentes nous amène à une conclusion identique :

Tableau 10

Soude	$[\eta] = 35$	R = 72 %
Carbonate de sodium	$[\eta] = 35$	R = 75 %
Bicarbonate de sodium	$[\eta] = 29$	R = 87 %

Le carbonate de sodium (pH 10,8) donne, ici aussi, la viscosité la plus élevée avec un rendement satisfaisant.

4) Application au polybenzidine téréphtalamide

Afin d'obtenir un polymère ayant le même nombre de groupements terminaux par unité de volume que le polyparaphénylène téréphtalamide, nous essayons simplement, au cours de cette étude, d'atteindre des viscosités comparables à celles de l'exemple précédent, sans trop nous préoccuper de rendement.

Nous choisissons des conditions expérimentales identiques à celles que nous venons de décrire :

Une température de 25°C,

Une vitesse de 2 000 tours/mn,

Une durée de 30 mn.

Les réactifs utilisés sont :

La benzidine : 1/300 mole soit 0,613 g dissous dans 100 cm³ d'eau.

Le dichlorure de téréphtaloyle : 1/300 mole soit 0,676 g dissous dans 100 cm³ de solvant.

Une base acceptrice : 1/150 mole, ajoutée à la phase aqueuse.

Le tableau 11 résume nos résultats .

Tableau 11

Solvant	Base acceptrice	pH de la solution aqueuse	R %	$[\eta]$ cm ³ .g ⁻¹
Tétrachlorure de carbone C Cl ₄	Néant H Cl ajouté	6	66	35
C Cl ₄	Carbonate de Sodium	10,9	64	41
C Cl ₄	Soude	12,2	65	40

La viscosité intrinsèque augmente lorsque le pH se rapproche de 10, ce que nous avons déjà observé dans le cas du polyparaphénylène téréphtalamide. Les rendements demeurent relativement bas. Ceci est la conséquence de la faible solubilité de la benzidine dans l'eau : celle-ci n'a pas le temps de diffuser à travers le film de polymère et donc de réagir totalement pendant le temps fixé.

L'utilisation de tétrachlorure de carbone et de carbonate de sodium permet d'obtenir un polybenzidine téréphtalamide ayant pratiquement la même viscosité que le premier polycondensat, préparé dans les mêmes conditions.

5) Choix d'une méthode standard :

Nos résultats complètent le tableau des conditions opératoires que nous avons commencé à établir à partir des données bibliographiques.

Tableau 12

Durée de l'agitation	30 minutes
Vitesse d'agitation	2 000 tours/mn
Température	25°C
Nature du solvant organique	Tétrachlorure de carbone : CCl_4
Nature de la base	Carbonate de sodium : Na_2CO_3
Concentration des monomères	1/30 mole. l^{-1}

Il reste à vérifier que la méthode retenue permet bien d'obtenir, avec un rendement satisfaisant, des polymères ayant des viscosités du même ordre, à partir de quantités plus importantes de réactifs.

B₂) Préparation "type" des polytéréphtalamides selon le mode opératoire retenu.

Polyparaphénylène téréphtalamide :

Les quantités de réactifs mises en oeuvre sont les suivantes :

Diamine : 3,6 g dissous dans 1 000 cm³ d'eau.

Chlorure d'acide : 6,76 g dissous dans 1 000 cm³ de CCl_4

Carbonate de sodium : 3,53 g ajoutés à la phase aqueuse.

Le polymère, obtenu avec un rendement de 94%, se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre dont la viscosité intrinsèque est

$$[\eta] = 39 \pm 0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

Polybenzidine téréphtalamide :

Les réactifs sont ici :

La diamine : 6,13 g, dissous dans 1 000 cm³ d'eau.

Le chlorure d'acide : 6,76 g, dissous dans 1 000 cm³ de CCl_4 .

Le carbonate : 3,53 g, ajoutés à la phase aqueuse.

Le produit, obtenu avec un rendement de 60%, est une poudre jaune verdâtre, de viscosité intrinsèque :

$$[\eta] = 38 \pm 0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

En conclusion, bien que la viscosité soit légèrement inférieure à celle que l'on attendait, elle nous paraît suffisamment proche et reproductible dans les deux cas pour justifier le choix de notre méthode de préparation et les études comparatives que nous pourrions entreprendre par la suite.

C) PURIFICATION DES POLYMERES

Avant de les caractériser, il est nécessaire de les purifier. Il n'existe pratiquement aucune donnée bibliographique sur ce sujet, ce qui nous a contraint, à rechercher un mode opératoire efficace et reproductible. Nous devons éliminer notamment :

- Les monomères : diamine ou chlorure d'acide.

La diamine est soluble dans la plupart des solvants classiques. Le dichlorure d'acide l'est également, dans de nombreux milieux organiques. Par contre, l'acide téréphtalique né de l'hydrolyse du dichlorure de téréphtaloyle, se dissout mal, excepté sous forme de sel. L'addition d'une base à l'eau de lavage doit donc aider à la solubilisation du diacide. Elle peut, par ailleurs, libérer les fonctions amines susceptibles d'être bloquées sous forme de chlorhydrates. Nous constatons, en effet, lorsque nous n'en utilisons pas, qu'il se dégage un peu d'acide chlorhydrique au cours du chauffage des polymères.

- Les oligomères :

S'ils existent, ceux-ci peuvent se solubiliser dans les solvants usuels et surtout dans la diméthylsulfoxyde, très polaire.

Nous avons donc mis au point le mode opératoire suivant :

Après élimination des solvants qui ont servi lors de la préparation, par filtration sur entonnoir en verre fritté de faible porosité et séchage sous vide à 50°C, nous plaçons chacun des polymères dans un litre d'eau contenant 2 g de soude et faisons bouillir le liquide;

Nous filtrons ensuite et lavons les polymères à l'eau chaude jusqu'à neutralité des filtrats.

Ils sont alors séchés à nouveau, sommairement, sous vide, à une température de 110°C, puis broyés dans un mortier d'agate. Nous effectuons ensuite trois extractions au soxhlet, chacune durant 24 h, en changeant chaque fois de solvant. Ce sont respectivement le diméthylsulfoxyde, le benzène et, soit l'alcool éthylique (pour le polyparaphénylène téréphtalamide), soit l'éther éthylique (pour le polybenzidine téréphtalamide). Le temps choisi est tel que si l'on évapore à sec un peu de solution on ne trouve plus aucun résidu après 20 h environ d'extraction. Le départ du chlore des chlorhydrates d'amine est mis en évidence par deux tests classiques :

- combustion d'un peu de polymère en présence de cuivre et observation de la flamme.

- minéralisation d'un échantillon à 200°C, à l'aide d'acide nitrique concentré dans un tube fermé et précipitation des ions Cl^- à l'état de chlorure d'argent, AgCl , insoluble.

Les polyamides ainsi traités sont séchés à l'étuve à 110°C, sous vide de 10^{-1} torr, jusqu'à poids constant.

Ces traitements effectués, nous admettons qu'ils sont suffisamment purs pour être caractérisés et étudiés.

II - CARACTERISATION DES POLYTEREPHTALAMIDES

A) COULEUR

Les polymères fabriqués se présentent, malgré leur purification, sous la forme d'une poudre jaunâtre d'aspect farineux, très électrostatique. Nous avons d'abord supposé que leur teinte était provoquée par une oxydation partielle de la diamine en solution, se manifestant par la coloration de cette dernière au cours du temps (33). Toutefois, l'utilisation, durant la préparation, d'eau bouillie, de solvants très purs, en l'absence d'air, ne provoque pas un éclaircissement très sensible de la couleur jaune.

Afin de vérifier la pureté de nos monomères et de voir le rôle éventuel d'une conjugaison due aux liaisons insaturées, nous avons effectué quelques condensations sous agitation au moyen de divers réactifs purs, blancs ou incolores, aliphatiques ou aromatiques. Nous avons opéré dans des conditions rigoureusement identiques. Nos observations sont consignées dans le tableau ci-après.

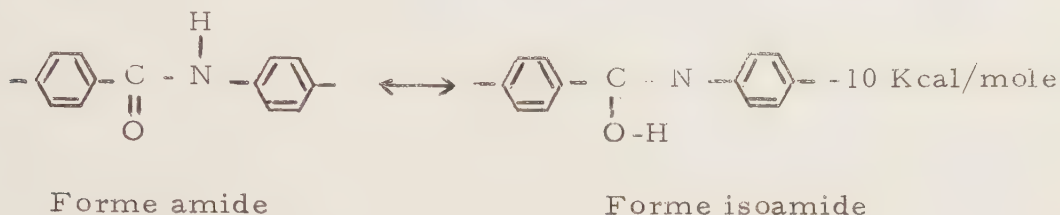
Tableau 13

Chlorure d'acide	Diamine	Observations
Dichlorure de téréphtaloyle $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	Hexaméthylène diamine $2\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Polymère blanc, jaunissant à longue échéance (plusieurs jours)
Dichlorure de sébacoyl $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_8-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	Paraphénylène diamine $2\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ Benzidine $2\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	Polymères blancs
Chlorure de benzoyl $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	Paraphénylène diamine Benzidine	Oligomères, blanc-jaunâtres.

De l'examen du tableau, il ressort que, seuls, les chlorures d'acides aromatiques donnent une coloration qui s'intensifie nettement lorsqu'on passe du chlorure de benzoyle au dichlorure de téréphtaloyle.

PW. MORGAN (34) formule une hypothèse qui est en accord avec nos constatations :

Il note que le polyparaphénylène téréphtalamide a une couleur jaune profonde qui serait due à l'existence de longues séquences de doubles liaisons conjuguées, formées après énoilisation (35)(36)(37) de groupes amides:



Bien que la forme amide soit la plus stable à basse température la présence de cycles aromatiques favoriserait l'effet de conjugaison et donc l'existence de la forme isoamide.

Ce phénomène pourrait expliquer certaines propriétés des polycondensats .

B) POINT DE FUSION, POINT DE TRANSITION, DETERMINES PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (A. T. D.)

Grâce à cette technique, en travaillant sous atmosphère d'azote, E. BUTTA et ses collaborateurs (38) auraient découvert sur les polyparaphénylène et polybenzidine téréphtalamides, une température de transition vitreuse au voisinage de 340-345°C. Les courbes qu'ils ont publiées sont trop imprécises pour que l'on puisse en tirer des résultats convaincants.

De notre côté, nos essais au four entre 300 et 1000°C et une A. T. D. , sous atmosphère d'azote, à une vitesse de montée en température de 10°C. mn⁻¹ , ne nous ont pas montré le moindre indice d'une fusion éventuelle.

C) ANALYSE ELEMENTAIRE

Une analyse organique élémentaire a été effectuée sur les polyparaphénylène et polybenzidine téréphtalamides. Les résultats sont donnés dans les tableaux ci-dessous. Nous indiquons également les pourcentages théoriques, en supposant que les polymères s'écrivent respectivement :



Tableau 14

	C	H	N	Autres éléments par différence
% théoriques	70,6	4,2	11,76	13,44
% trouvés	69,8	4,4	12,0	13,7

Polymère I.

	C	H	N	Autres éléments par différence
% théoriques	76,43	4,45	8,9	10,2
% trouvés	75,8	4,6	9,2	10,4

Polymère II.

Les seuls éléments présents sont le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène. Les valeurs sont données à $\pm 0,3$ près : si les groupes terminaux peuvent expliquer les différences entre valeurs théoriques et résultats réels, la précision du dosage ne permet pas d'en déduire une masse moléculaire.

FIGURE 5

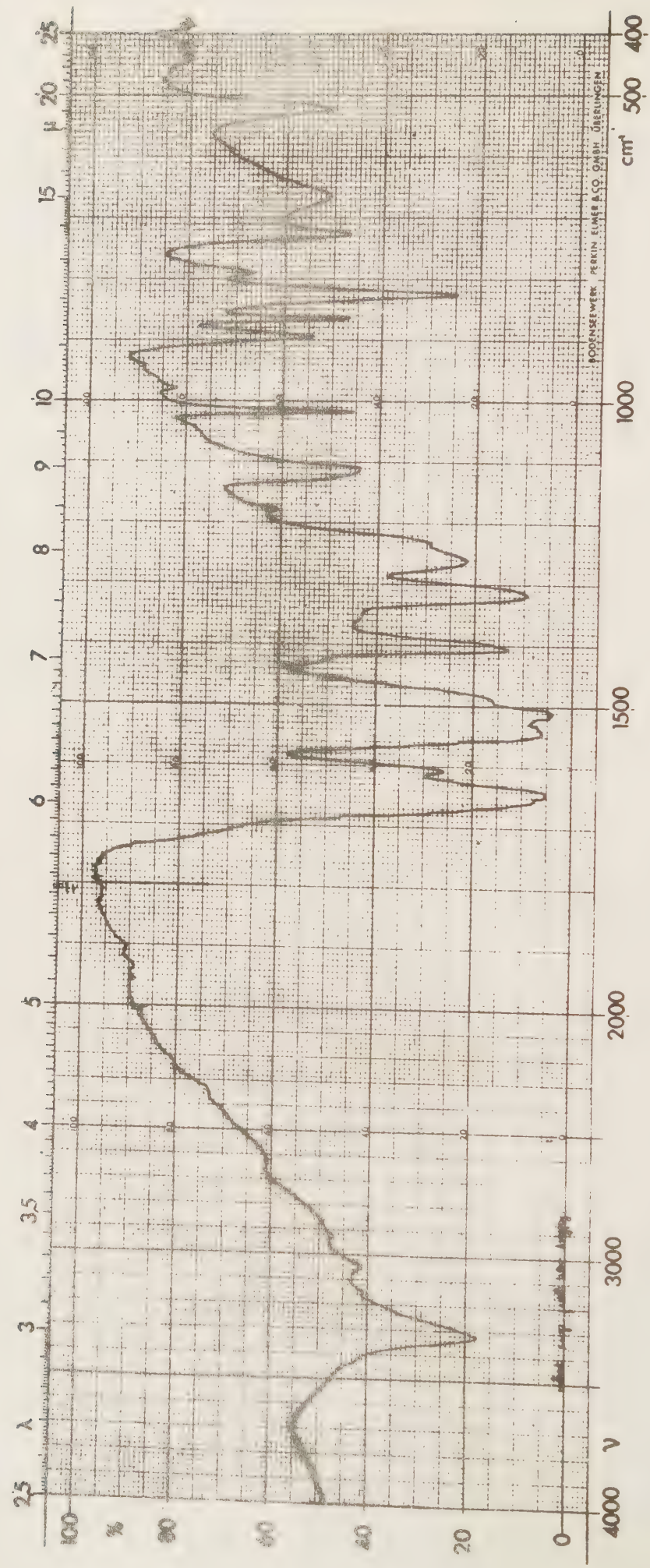


FIG. 5 : Spectre de transmission, en lumière I.R., d'un poly p. phénylène téréphthalamide.

FIGURE 6

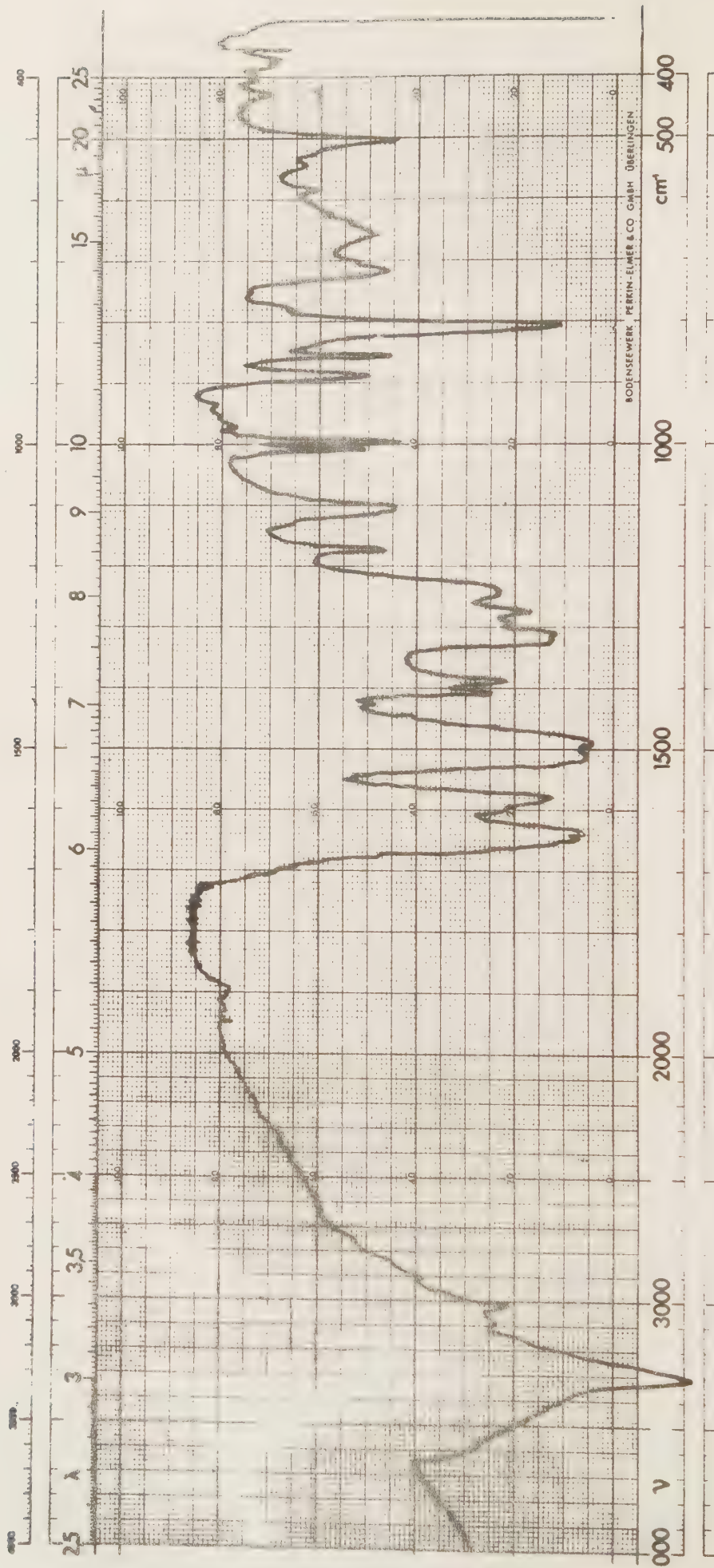


FIG. 6 : Spectre de transmission en lumière I. R. d'un poly benzidine téréphthalamide.

D) ETUDE DE L'ABSORPTION INFRA ROUGE ;

Celle-ci a été mesurée au moyen d'un appareil Perkin Elmer n°125, à double faisceau et double monochromateur, muni d'un prisme de bromure de potassium et de réseaux.

Nous avons opéré sur une pastille obtenue par compression de 1 g de bromure de potassium contenant 3 mg de polymère dispersé de façon homogène.

Le spectre de transmission correspondant à chaque polymère est donné sur les figures 5 et 6. Nous en avons identifié les principaux pics en nous basant sur des résultats connus (39)(40).

Poly p.phénylène téréphtalamide (fig. 5)

On identifie les principales bandes suivantes :

Fréquences (cm^{-1})	Bandes
800 à 900	Substitution en 1-4 des noyaux aromatiques
1510	C - C aromatique
1550	N - H amide II
1610	C - C aromatique
1640-1650	C = O amide I
3030	C - H aromatique
3300	N - H amide II

La bande NH à 3300 cm^{-1} indique également qu'il existe de nombreuses liaisons hydrogène entre les chaînes du polymère.

Polybenzidine téréphtalamide (fig. 6)

On retrouve les principales raies signalées. Cependant les vibrations de caractère aromatique sont plus prononcées.

E) SOLUBILITE :

Nos produits sont insolubles dans les solvants courants, probablement par suite de la présence de nombreuses liaisons hydrogène, qu'il faut rompre. Nous avons essayé ceux qui solubilisent, habituellement, les polyamides aliphatiques.

Citons plus particulièrement :

le phénol, les crésols, l'acide formique, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, etc....

- les solutions salines (41)(42)

méthanol + 5% de chlorure de lithium

+ 5% de chlorure de calcium

diméthylsulfoxyde + 5% de chlorure de lithium

ou diméthylformamide + 5% de chlorure d'antimoine

- les mélanges binaires et ternaires de composés présentant une certaine similitude chimique avec le polymère.

tétrachloréthane + phénol

diphényle + oxyde de diphényle

solution précédente + métacrésol

Toutes nos tentatives de solubilisation se sont soldées par un échec.

Reprenant une idée de H. MARK (43) et formulant l'hypothèse que la température peut rompre les liaisons hydrogène, nous avons placé de faibles quantités de polymère dans des hydrocarbures aromatiques choisis pour leur point d'ébullition élevé et portés à cette température, tels que le naphthalène (E: 218°C) et l'anthracène (E : 354°C).

Cet essai, comme les précédents, a été négatif.

Seul l'acide sulfurique concentré est capable de solubiliser les polytéréphtalamides étudiés.

La solubilisation peut s'y faire à froid, après un temps de contact qui dépend de la concentration de départ. Nous arrivons, par exemple, en opérant avec l'acide de densité 1,83 (ce qui correspond à environ 92% d'acide pur) à solubiliser 0,25 à 0,80 g de polymère dans 100 cm³ de solvant.

FIGURE 7

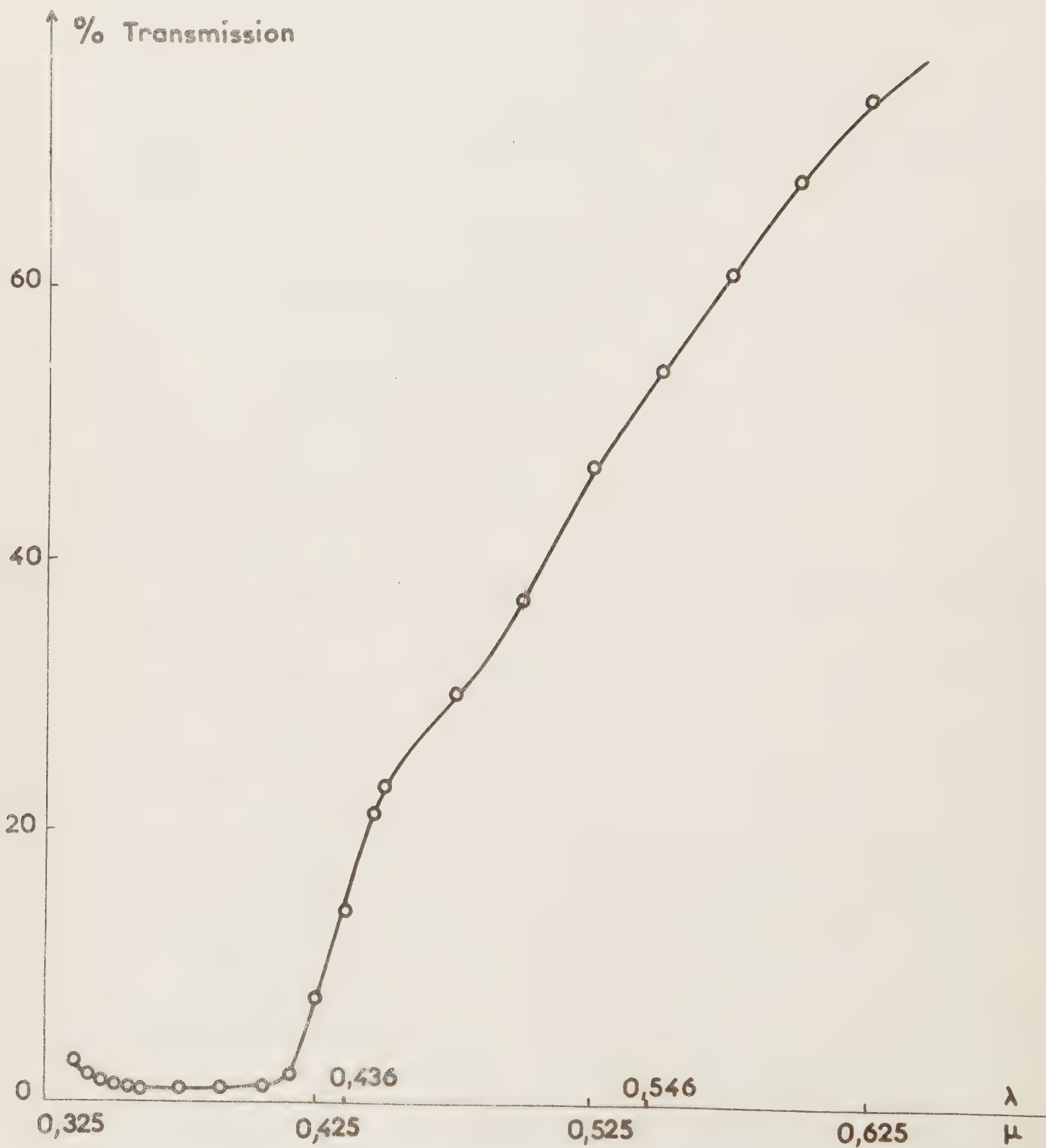


FIG. 7 : Spectre de transmission, en lumière U.V., d'une solution à 0,5 % de poly p. phénylène téréphthalamide, dans l'acide sulfurique.

L'agressivité des solutions sulfuriques et leur coloration, mise en évidence sur le poly p. phénylène téréphtalamide par un spectre d'absorption (fig. 7) rendent impossibles les déterminations de la masse moléculaire par les méthodes traditionnelles. C'est pourquoi nous avons cherché à l'évaluer par d'autres moyens ou par analogie avec des produits connus.

F) DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE :

1) Viscosité intrinsèque :

Connaissant cette dernière il nous serait possible d'en déduire une masse moléculaire M par la relation de MARK-HOUWINK $[\eta] = k M^\alpha$. Malheureusement les constantes K et α ne peuvent être déterminées dans le cas des polyamides étudiés car il faudrait disposer de fractions de masses connues. Néanmoins les valeurs de la viscosité intrinsèque constituent une échelle permettant de comparer, sans les connaître exactement, les masses moléculaires. Pour cela il faut évidemment que les déterminations de la viscosité dans l'acide sulfurique concentré ne soient pas entachées d'erreurs ; celles-ci peuvent être dues, en particulier, à une hydrolyse du polymère. C'est ce que nous essayons de montrer dans l'étude suivante.

Pour mettre en évidence l'action du solvant, nous avons observé expérimentalement, à une concentration et une température données, la variation de la viscosité intrinsèque d'une solution de polyparaphénylène téréphtalamide, en fonction du temps puis du nombre de solubilisations.

a) Etude en fonction du temps

La concentration, au départ, est de 0,675 g/100 cm³.

Le solvant est l'acide sulfurique de densité 1,83.

Dans le tableau ci-après nous résumons les valeurs trouvées.

Tableau 15

Temps après solubilisation	+ 24 h	+ 72 h	+ 120 h
$[\eta]$ cm ³ /g	38	37	37

A la précision des mesures près, la viscosité intrinsèque ne paraît pas dépendre sensiblement du temps, du moins en dessous d'une centaine d'heures. S'il y a hydrolyse, celle-ci demeure faible.

b) Etude en fonction du nombre de solubilisations et de reprécipitations.

Nous avons préparé 200 cm³ d'une solution à 0,5 g/100 cm³ de polyamide puis nous avons mesuré sa viscosité intrinsèque. Après avoir précipité le polymère dissous par addition d'eau, nous l'avons filtré et lavé soigneusement, terminant le lavage avec de l'alcool éthylique. Le rendement de la précipitation, calculé à partir du poids de produit sec, est voisin de 97% .

Après une nouvelle solubilisation, nous avons mesuré sa viscosité intrinsèque à partir d'une solution de concentration égale à 0,5 g / 100 cm³ puis nous l'avons reprécipité, selon le même mode opératoire que précédemment et enfin, lavé et séché.

Le rendement de l'expérience est d'environ 98% et $[\eta]$ est déterminée à la même concentration que précédemment.

Nous obtenons les viscosités suivantes :

Tableau 16

Produit étudié	Nombre de solubilisations	$[\eta]$ cm ³ /g
Polyamide de départ	1	38
Polyamide précipité une fois	2	38
Polyamide précipité deux fois	3	38

La récupération totale du polymère est difficile. Par contre, on peut considérer que la variation de viscosité est aussi, dans ce cas , nulle ou négligeable.

FIGURE 8

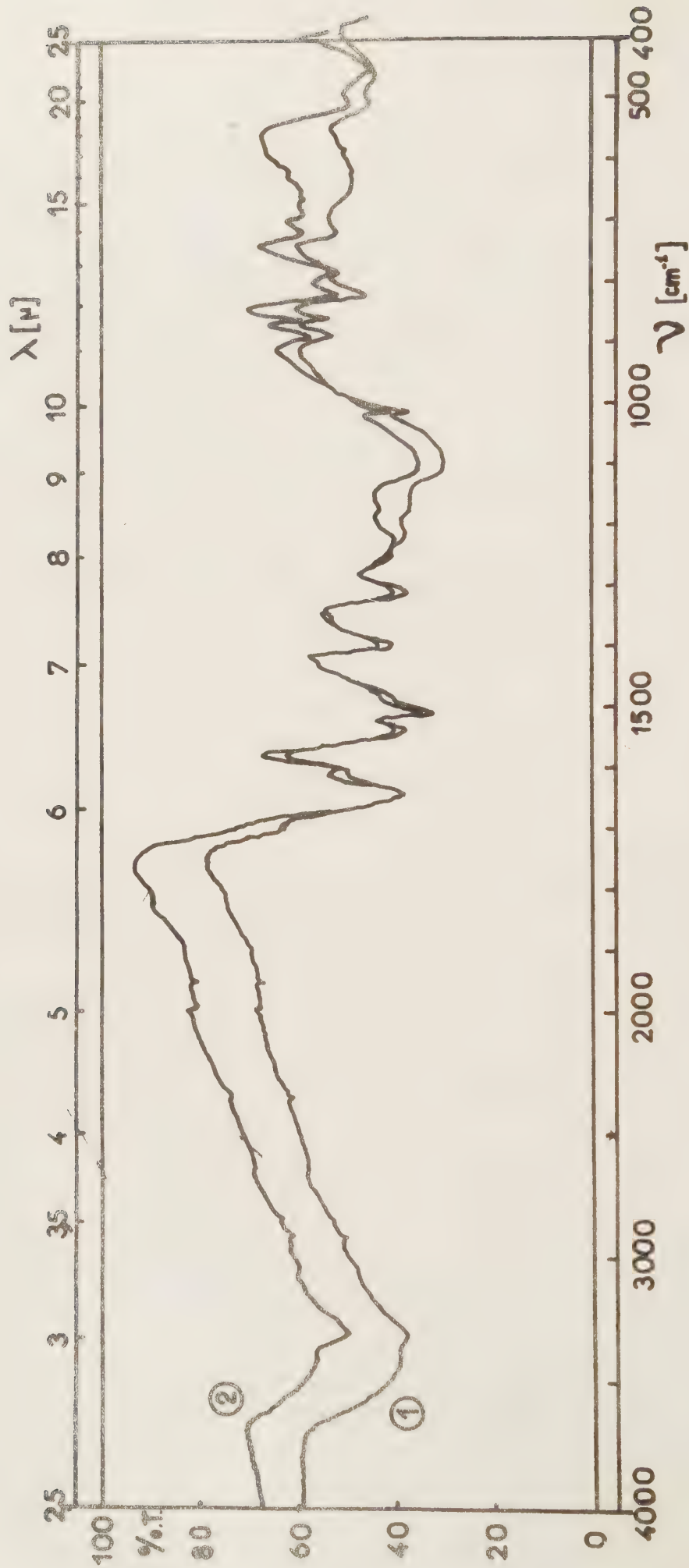


FIG. 8 : Spectres de transmission, en lumière I.R., d'un poly p. phénylène téréphtalamide précipité une fois (1), puis deux fois (2), de sa solution sulfurique.

En conséquence, même s'il existe un mécanisme d'hydrolyse, celle-ci est très limitée ; l'acide sulfurique solubilise les polyamides étudiés sans les détruire.

On peut aussi éliminer l'hypothèse d'une sulfonation des groupes phényle. En effet, il faudrait qu'elle s'effectue à froid et qu'elle soit parfaitement réversible puisqu'on ne trouve pas de soufre à l'analyse sur un polycondensat reprécipité en milieu aqueux.

On constate aussi, en comparant les spectres infra rouge du produit solubilisé et reprécipité une fois ① puis deux fois ② dans l'eau (fig. 8) et celui du polyamide initial :

- que l'intensité des pics d'absorption est nettement moins importante, le polyamide étant de couleur plus sombre qu'au départ.

- qu'un épaulement sensible apparaît vers $3\ 400\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de liaisons NH libres.

Au cours de la reprécipitation du polymère, les liaisons hydrogène ne seraient pas intégralement reconstituées.

Nos conclusions sont en accord avec celles de P. W. MORGAN, S. L. KWOLEK (44), C. AUBINEAU (45) qui ont solubilisé divers polyamides aliphatiques ou aromatiques, comparativement dans l'acide sulfurique et dans les crésols.

2) Dosage des groupes aminés terminaux :

Si n désigne le nombre de groupes terminaux dosables par gramme de polymère et k le nombre de fonctions terminales dosées par chaîne, la relation $\overline{M}_n = \frac{k}{n}$ nous permet de calculer la masse moléculaire moyenne en nombre (46).

Dans le cas des polyamides on rencontre des groupes terminaux carboxyliques et aminés. Leurs dosages se pratiquent de façon courante lorsque ces polyamides sont solubles dans des solvants inertes (47), (48), (49) ce qui n'est pas le cas de nos produits. Cependant nous avons tenté d'appliquer (50) une méthode utilisée avec succès par les biochimistes pour doser les composés aminés solubles mais également des polypeptides et des protéines insolubles. Il s'agit de la méthode VAN SLYKE (51)(52). Celle-ci nécessite ici quelques modifications d'appareillage.

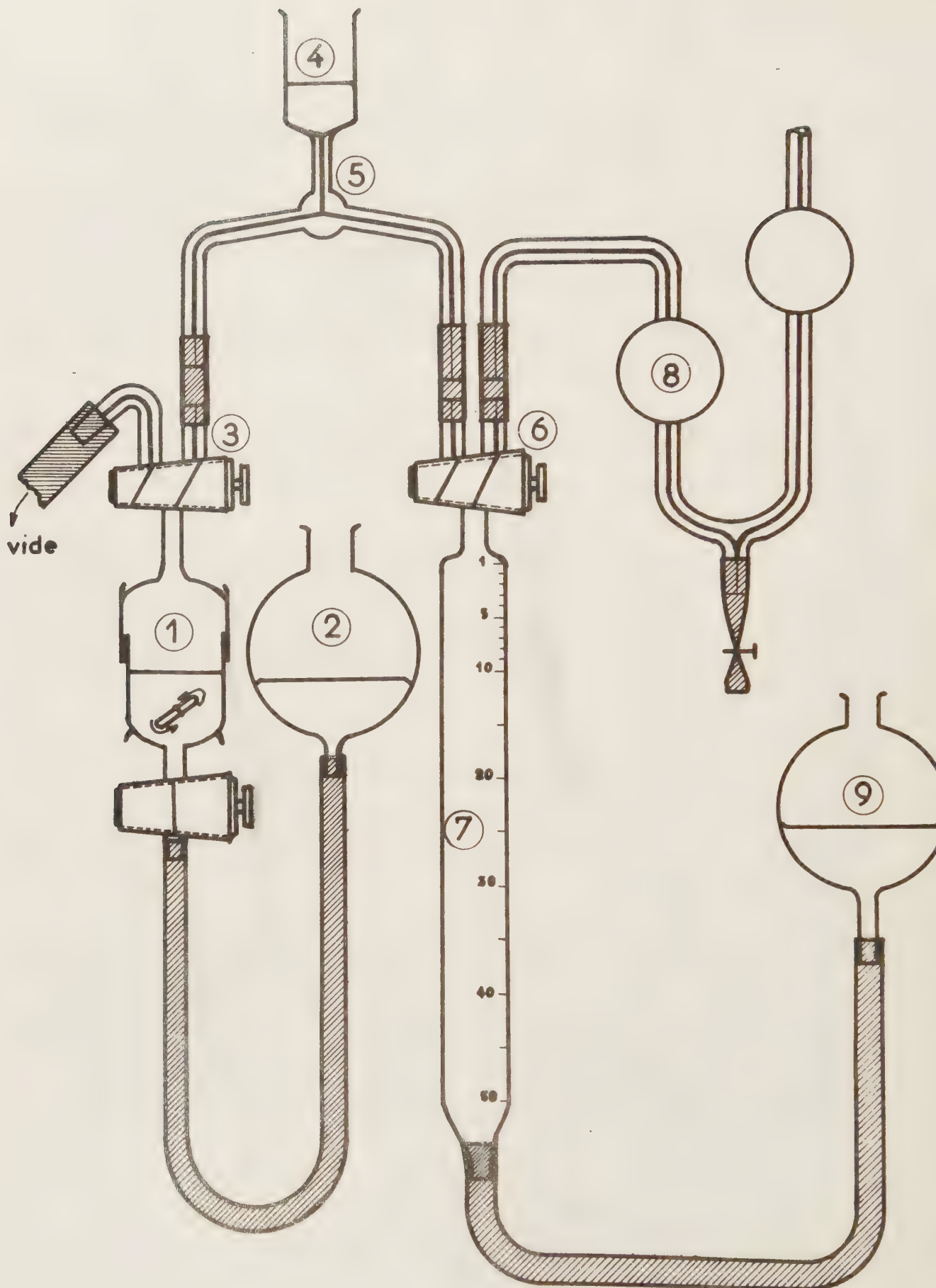


FIG. 9 : Schéma de l'appareillage utilisé dans la méthode VAN SLYKE

Méthode de VAN SLYKE

Elle est basée sur la destruction des groupes aminés situés en extrémités de chaîne, au moyen d'acide nitreux. La mesure s'effectue en lisant le volume (ou la pression) de l'azote dégagé pendant le processus de décomposition qui peut s'écrire :

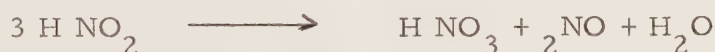


Le volume d'azote formé est dû, pour moitié, aux groupes NH_2 ayant réagi. De ce fait, il est possible de calculer leur nombre.

L'acide nitreux instable est produit au sein même du milieu où s'effectue la désamination par action d'acide acétique sur le nitrite de sodium, réaction que l'on peut écrire.



L'excès d'acide nitreux se décompose pour donner, en absence d'air, du monoxyde d'azote. Ce gaz est détruit par le permanganate en milieu alcalin.



Appareillage :

Un schéma de celui-ci est donné sur la figure 9. Les réactifs utilisés sont :

le nitrite de sodium $NaNO_2$, solution à 30% (préparée extemporanément).

l'acide acétique glacial CH_3COOH .

l'acétate de sodium CH_3COONa obtenu à partir de l'acide précédent.

le permanganate de potassium $KMnO_4$.

Ce dernier est préparé en solution alcaline. Pour cela, on dissout 50 g de permanganate et 25 g de potasse dans 1 000 cm^3 d'eau.

Mode opératoire

La solution de permanganate est placée dans la pipette de Hempel [8].

On emplit, avec de l'eau, l'ampoule mobile [9] et, de même, la burette de mesure [7] ainsi que les capillaires, de façon à éliminer l'air initialement présent.

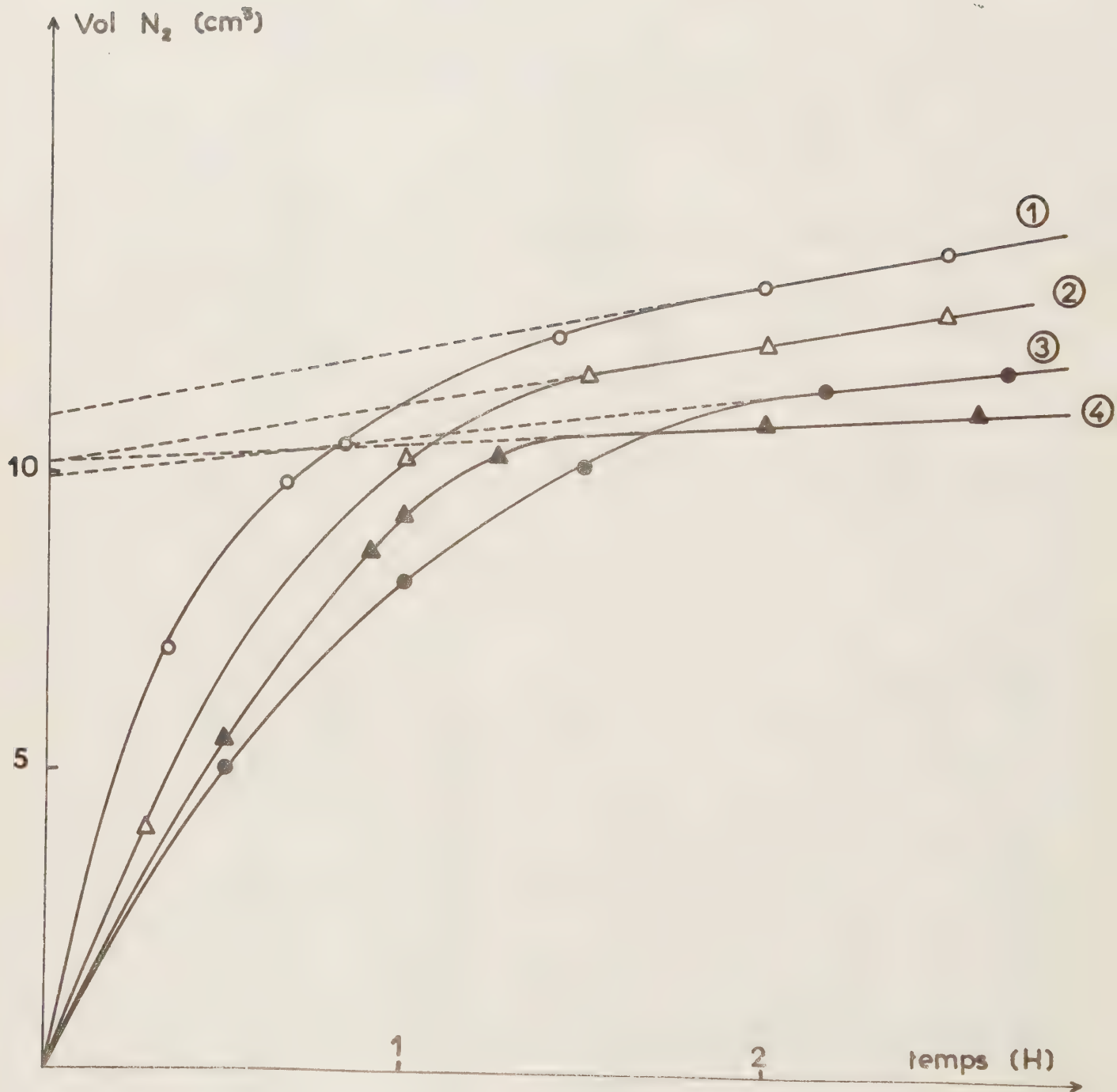


FIG. 10 : Paraphénylène diamine : volume d'azote dégagé, en fonction du temps.

On ouvre la chambre à réaction [1] , on y place le produit à doser et on ajoute un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium . On la ferme ensuite puis on fait le vide pour chasser l'air. Pour cela, il faut ouvrir le robinet [3] , du côté de la pompe à vide et agiter au moyen d'un agitateur magnétique rotatif. Après cinq minutes, le robinet [3] est fermé du côté de la pompe et mis en communication avec le petit réservoir [4] , contenant la solution de nitrite dont on fait couler 4 cm³ environ dans la chambre, en prenant soin de ne pas y introduire d'air.

Lorsque la réaction a démarré, on envoie à intervalles de temps réguliers, sans interrompre l'agitation, tous les gaz de la chambre dans la burette, au moyen de l'ampoule [2] . Celle-ci, emplie de mercure permet, en effet, de fermer hermétiquement la partie inférieure de la chambre à réaction et, d'autre part, d'en chasser les gaz, au delà du robinet [3] .

De la burette, ceux-ci sont refoulés dans la pipette, grâce à l'ampoule [9] . L'oxyde d'azote est absorbé par le permanganate, contrairement à l'azote. Il suffit alors de renvoyer le gaz inerte de la pipette dans la burette et de mesurer son volume, en se ramenant à la pression atmosphérique.

Par ailleurs on opère un essai à blanc, de temps à autre , pour vérifier que la solution de nitrite est toujours valable et que l'étanchéité de l'appareillage n'a pas varié.

Résultats

α) Essais effectués sur la paraphénylène diamine



Le poids des prises d'essai est choisi de façon que le volume d'azote dégagé soit compris entre 2 et 10 cm³ . En effet, un volume inférieur est trop difficile à mesurer avec précision.

Nous avons pris :

0,0285 g pour l'essai 1 ;

0,0225 g pour les trois autres essais.

Les réactifs sont légèrement en excès, soit :

2 cm³ d'acide acétique glacial ;

2,5 cm³ de solution d'acétate de sodium ;

5 cm³ de solution de nitrite de sodium.

Sachant qu'une molécule de diamine, soit 108 g, dégage 28 g d'azote, il est facile de connaître, pour nos essais, le volume théorique d'azote dégagé. Il est de 5,9 cm³ pour l'essai 1 et de 4,67 cm³ pour les autres.

Il est commode également de construire des courbes en portant le volume d'azote dégagé en fonction du temps. De l'examen de celles-ci ,

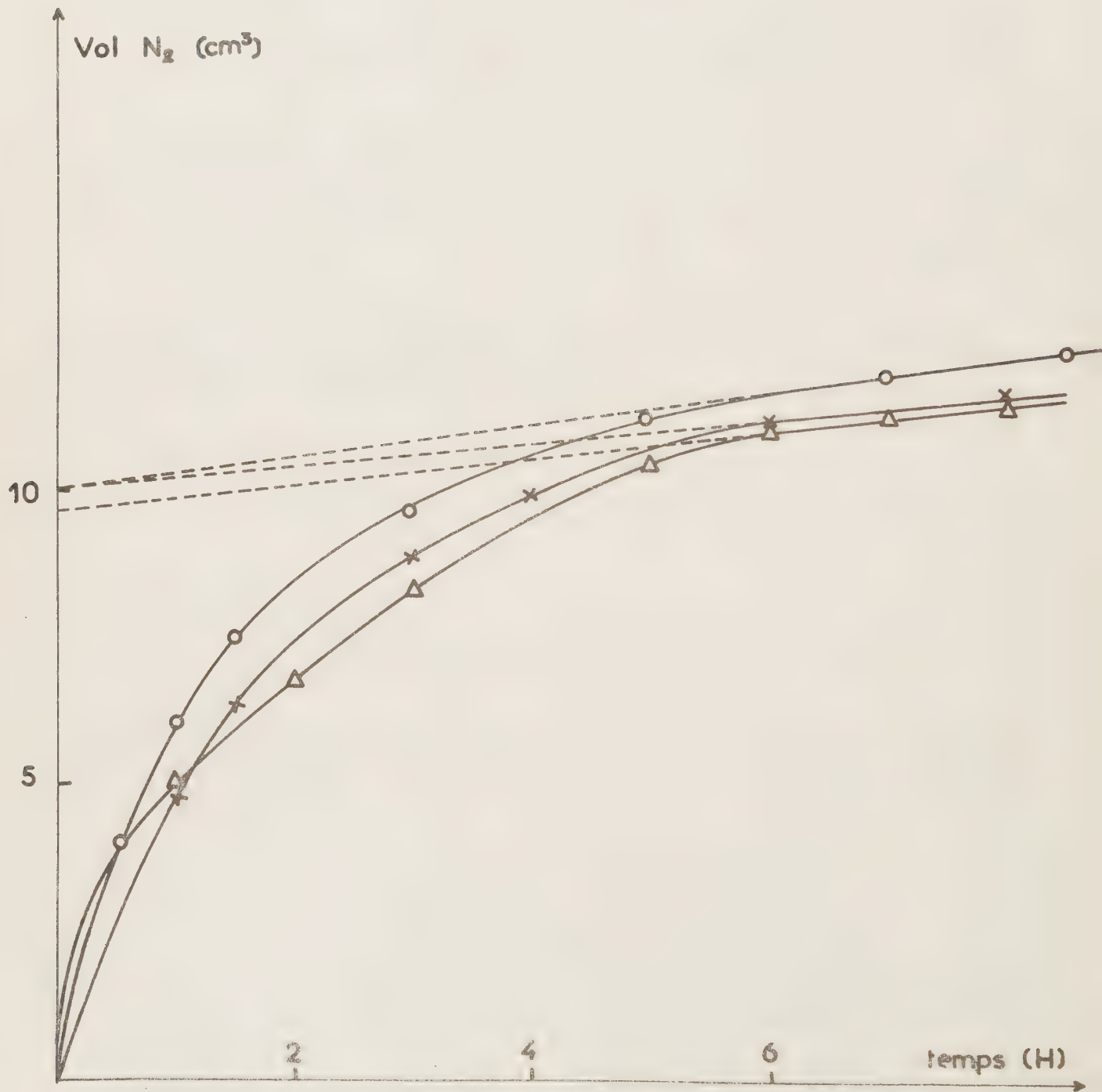


FIG. 11 : Benzidine : volume d'azote dégagé, en fonction du temps.

FIGURE 12

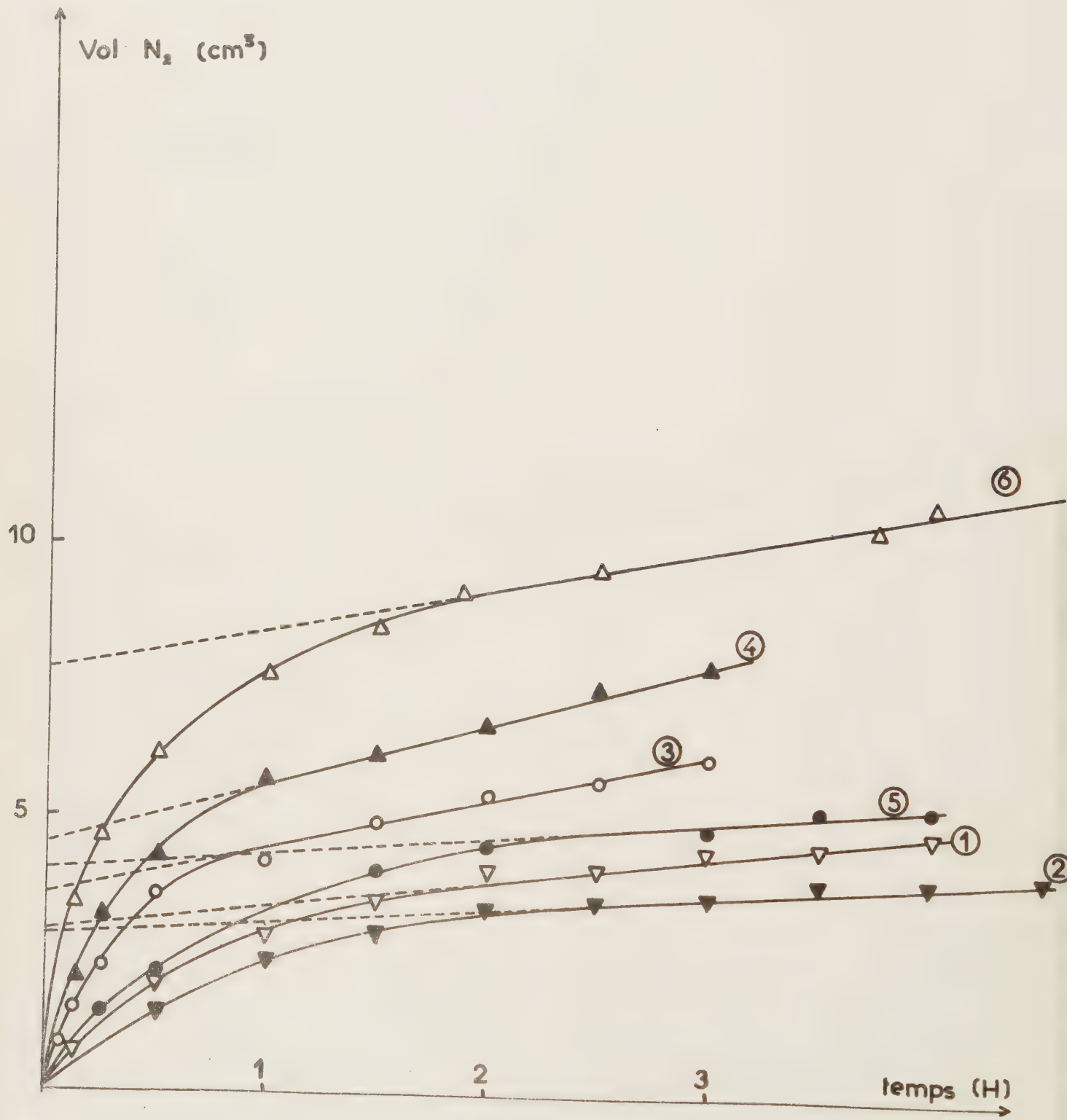


FIG. 12 : Poly p. phénylène téréphtalamide : volume d'azote dégagé, en fonction du temps.

il ressort que le volume de gaz recueilli continue, en général, à augmenter avec le temps. Au cours d'un essai à blanc, nous trouvons une augmentation régulière de 0,15 à 0,2 cm³/H. Dans la recherche du volume réel d'azote produit par la seule réaction de décomposition des groupes aminés, il y a lieu de tenir compte des entrées d'air possibles.

Pour cette raison, comme le suggèrent DOHERTY et OGG (53) nous prolongeons les courbes jusqu'à leur rencontre avec l'axe des ordonnées, et nous utilisons la valeur de l'ordonnée à l'origine dans les calculs.

Sur la figure 10, on peut noter les résultats suivants :

1. 10,9 cm³.
2. 10,1 cm³.
3. 9,9 cm³.
4. 10,1 cm³.

La moitié seulement de cet azote provient des fonctions amines, l'autre moitié est due à l'acide nitreux.

La différence avec les résultats prévus par le calcul atteint, au maximum, 8% de ceux-ci.

β) Essais effectués sur la benzidine



(Masse moléculaire : 184 g)

Nous sommes partis, dans ce cas, de trois prises d'essai identiques du même monomère partiellement soluble, soit 0,040 g.

Les quantités de réactifs sont égales à celles de l'expérience précédente, et le mode opératoire est le même.

Nous aurions dû, dans les trois cas, obtenir un volume d'azote de 4,87 cm³ provenant de l'échantillon.

Les courbes tracées, en portant le volume d'azote total en fonction du temps (fig. 11) nous donnent, après extrapolation, des volumes de 10, 10, 9,6 cm³, soit respectivement : 5, 5, 4,8 cm³ issus des groupes aminés. La différence maximale avec le volume théorique est donc de 2,6%.

γ) Essais sur les polytéraphthalamides :

Nous avons plus particulièrement étudié un polyparaphénylène téraphthalamide de viscosité intrinsèque, mesurée dans l'acide sulfurique (densité 1,83), égale à 38 cm³.g⁻¹.

La concentration des réactifs et le mode opératoire sont conformes à ceux que nous avons indiqués et chaque essai est caractérisé par une courbe (fig. 12).

En extrapolant celle-ci et en divisant par deux la valeur lue, nous obtenons le volume d'azote dû aux NH₂ terminaux.

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 17

Essais	Poids des échantillons en g.	Volume d'azote total en cm ³	Volume d'azote dû aux NH ₂ , en cm ³	Volume d'azote dû aux NH ₂ , ramené en cm ³ /g.
1	0,270	2,9	1,4	5,3
2	0,270	2,8	1,4	5,2
3	0,320	3,6	1,8	5,6
4	0,400	4,5	2,2	5,6
5	0,400	4,0	2,0	5,0
6	0,680	7,7	3,8	5,7
				moyenne : 5,4
				écart type = $\pm$ 0,28

L'écart relatif entre les valeurs extrêmes est ici de l'ordre de 15% .

Avec un polybenzidine téréphtalamide, de viscosité intrinsèque sensiblement identique, nous avons obtenu un volume d'azote moyen égal à 5,1 cm³/g.

Calcul de la masse moléculaire moyenne en nombre

Supposons que nous obtenions y cm³ d'azote, par extrapolation d'une courbe : volume d'azote = f (temps) et soit x le poids de la prise d'essai, exprimé en grammes.

Le nombre de fonctions terminales dans un gramme de produit initial est

$$n = \frac{y}{22400 \cdot x}$$

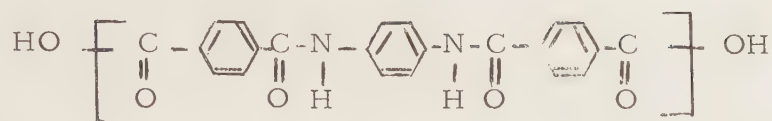
La valeur expérimentale que l'on obtient ainsi pour n est voisine de 5.10⁻⁴ ce qui permet de conclure, en supposant que le nombre de fonctions aminées par chaîne est le même pour les deux polymères, que leurs masses moléculaires moyennes en nombre $\bar{M}_n$ sont sensiblement identiques. Ceci est en accord avec leurs viscosités intrinsèques qui sont du même ordre.

Une indétermination subsiste toutefois sur la valeur de $\bar{M}_n$, selon que l'on considère que les chaînes se terminent par un ou deux groupes aminés.

Dans le premier cas, elle serait de l'ordre de 2000, dans le deuxième, de l'ordre de 4000.

Nous pouvons cependant essayer de choisir entre ces deux hypothèses, en examinant les résultats des mesures de viscosité intrinsèque.

Pour cela, sur l'oligomère :



de masse 410, nous avons déterminé, dans des conditions opératoires identiques, cette grandeur $[\eta] = 8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Si l'on considère que, d'une part, l'enchaînement dans le cas qui nous intéresse est relativement peu flexible, la liaison amide et les cycles étant planaires et que, d'autre part, le nombre de chaînons est faible, on doit s'attendre à ce que le coefficient α de la relation de MARK-HOUWINK soit voisin de l'unité. En supposant qu'il est effectivement égal à un et en admettant implicitement que le polycondensat est isomoléculaire, comme l'oligomère, on peut écrire :

$$\frac{[\eta]_{\text{polymère}}}{[\eta]_{\text{oligomère}}} = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{oligomère}}}$$

En calculant, à partir de cette relation la masse moléculaire du polymère, nous serions amenés à attribuer à ce dernier une masse moléculaire en poids de 2000.

Connaissant le nombre N_0 de groupes fonctionnels NH_2 de la diamine de départ et leur nombre N obtenu par la méthode VAN SLYKE appliquée au polymère, on peut trouver le degré d'avancement p de la réaction de polycondensation et de là déduire les degrés de polycondensation moyens en poids et en nombre.

On a

$$N = N_0 (1 - p)$$

$$N = 5 \cdot 10^{-4} / \text{g}$$

$$N_0 = \frac{2 \cdot 1/300}{0,36 + 0,676} = 64 \cdot 10^{-4} / \text{g}$$

$$\text{d'où } p = 0,92$$

$$\frac{\bar{x}_n}{\bar{x}_n} = \frac{1}{1 - p} = \frac{N_0}{N} = \frac{64}{5} \approx 13$$

$$\frac{\bar{x}_p}{\bar{x}_p} = \frac{1 + p}{1 - p} = 24$$

$$\text{d'où } \frac{\bar{x}_p}{\bar{x}_n} = 1,85 \approx 2 \quad \text{et} \quad \frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n} \approx 2$$

Compte tenu du fait que le calcul a été effectué en utilisant les concentrations en poids et en supposant que le volume ne varie pas, on peut admettre que les théories de la polycondensation linéaire s'appliquent assez bien ici, la valeur théorique $\bar{x}_n = 13$ étant assez voisine de la valeur expérimentale $\bar{x}_n = 9$.

A partir de la relation de MARK-HOUWINK, en prenant $\alpha = 1$, on trouve une masse moléculaire moyenne en poids $\bar{M}_p = 2000$, ce qui conduit à $\bar{M}_n = 1000$ puisqu'on a $\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n} = 2$.

Ceci est en désaccord avec le résultat obtenu à l'aide de la méthode de VAN SLYKE.

Il faut donc admettre que α est inférieur à 1. Si l'on suppose que $\bar{M}_n = 2000$ et $\bar{M}_p = 4000$, on trouve alors avec la relation précédente, une valeur pour α , égale à 0,70.

Compte tenu du degré de polycondensation et de la rigidité de la chaîne, en raison de sa structure, cette valeur paraît assez probable, de sorte que nous admettrons dans la suite de ce travail :

- qu'il n'y a qu'un groupe aminé terminal par chaîne.
- que la masse moléculaire moyenne en nombre est de l'ordre de 2000.
- que l'indice de polymolécularité est $\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n} = 2$.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE
DE DEUX POLYTEREPHTALAMIDES

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE DEUX POLYTEREPHTALAMIDES

I - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES ET ORIENTATION DE NOTRE TRAVAIL.

Le comportement thermique des polyamides aromatiques obtenus par polycondensation du chlorure de téréphtaloyle et des diamines aromatiques a surtout été étudié par les chercheurs russes.

Par ailleurs, R. A. DINE HART, R. J. C. MOORE, W. W. WRIGHT, notent dans une publication (54), la solidité des liaisons amides situées en para les unes par rapport aux autres et donnent la courbe de perte de poids, sous air, d'un polyparaphénylène téréphtalamide, soumis à une augmentation régulière de température, ou chauffé à 300°C, pendant plusieurs dizaines d'heures.

O. Y. A. FEDOTOVA, M. KERBER, I. P. LOSEV (55) ont établi des courbes reliant la déformation d'échantillons de polymères (exprimée en unités arbitraires) à la température, en appliquant une méthode originale (56) qui rappelle la dilatométrie. Celles-ci mettent en évidence une dégradation importante du polyparaphénylène téréphtalamide et du polybenzidine téréphtalamide, à partir de 400°C et surtout de 450°C. On remarque également, qu'entre 350 et 480°C, ce dernier résiste mieux au traitement thermique que le premier nommé, sa déformation étant, en moyenne, deux fois plus faible.

Les travaux de E. P. KRASNOV et de ses collaborateurs (4) sont plus complets. Ils ont étudié divers polyamides, en particulier le polyparaphénylène téréphtalamide. Préparé par polycondensation interfaciale, sa viscosité intrinsèque est de $32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et il contient, après séchage sous vide, à une température comprise entre 100 et 120°C, de 0,2 à 0,3 % d'eau (pourcentage déterminé par la méthode KARL FISCHER). Les vitesses de dégradation thermique sont obtenues, sous vide, en mesurant la quantité de produits gazeux formés à température constante, par unité de temps. Les gaz et liquides, apparus au cours du chauffage, sont analysés par spectrographie de masse et chromatographie en phase gazeuse et liquide.

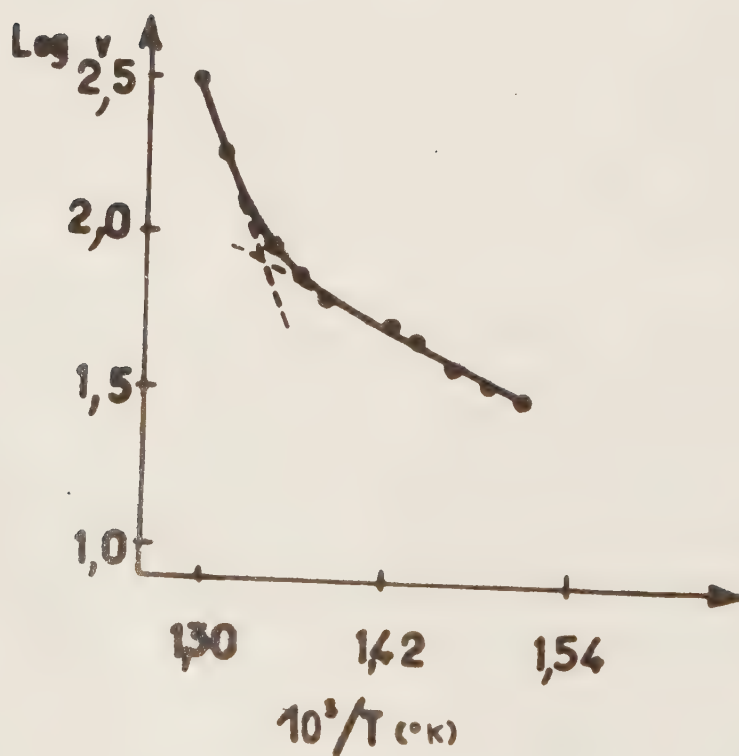
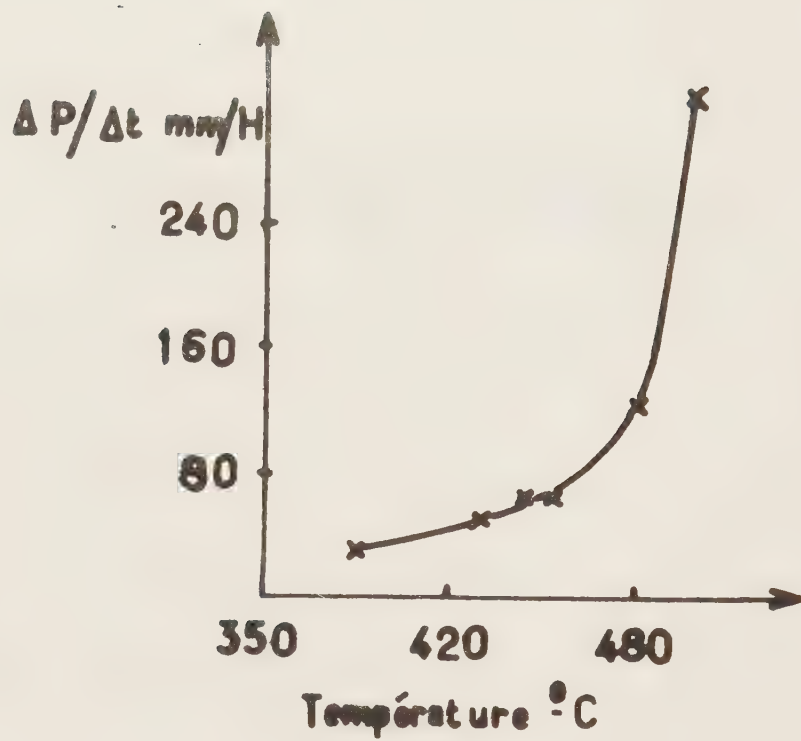


FIG. 13 : Variation de la vitesse de dégradation en fonction de la température : résultats obtenus, par les chercheurs russes, sur un poly p. phénylène téréphtalamide.

Les figures ci-jointes (fig. 13) montrent comment varient, d'une part les vitesses de dégradation, d'autre part le logarithme de ces vitesses, en fonction respectivement de la température et de l'inverse de celle-ci, exprimée en degrés absolus.

Les chercheurs russes pensent que le domaine de température compris entre 390 et 500°C est celui de la rupture des chaînes. Ils trouvent deux énergies d'activation de dégradation:

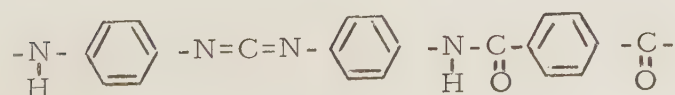
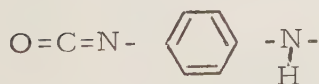
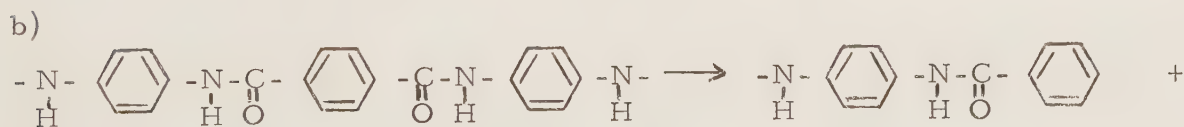
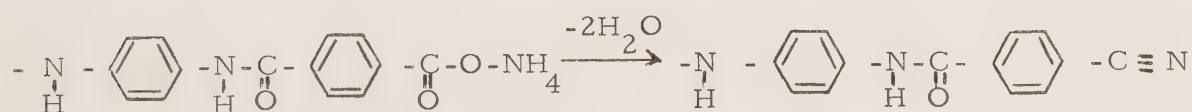
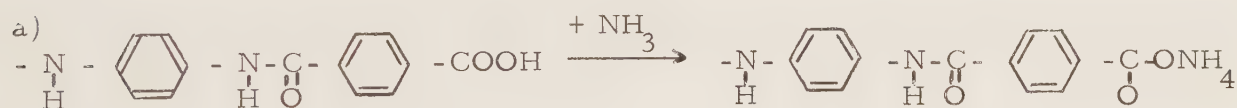
- L'une de 11,5 Kcal.mole⁻¹ entre 390 et 460°C.

- L'autre de 53,2 Kcal.mole⁻¹ entre 470 et 500°C.

Ils indiquent également que le polymère devient insoluble lorsqu'il est chauffé durant 1 h à 400°C. En dessous de cette limite, sa viscosité augmente en fonction de la température. Pour un temps de chauffage de 1 h, elle atteint 84 cm³.g⁻¹, à 388°C. La perte de solubilité se produit 20 à 30°C en dessous de la température à laquelle a lieu le début du départ intensif des gaz libérés par le polymère. L'analyse de ceux-ci révèle la présence d'oxyde de carbone, de gaz carbonique, d'eau, d'acide cyanhydrique, de benzène, de toluène, de benzonitrile, et, à très haute température, d'ammoniac.

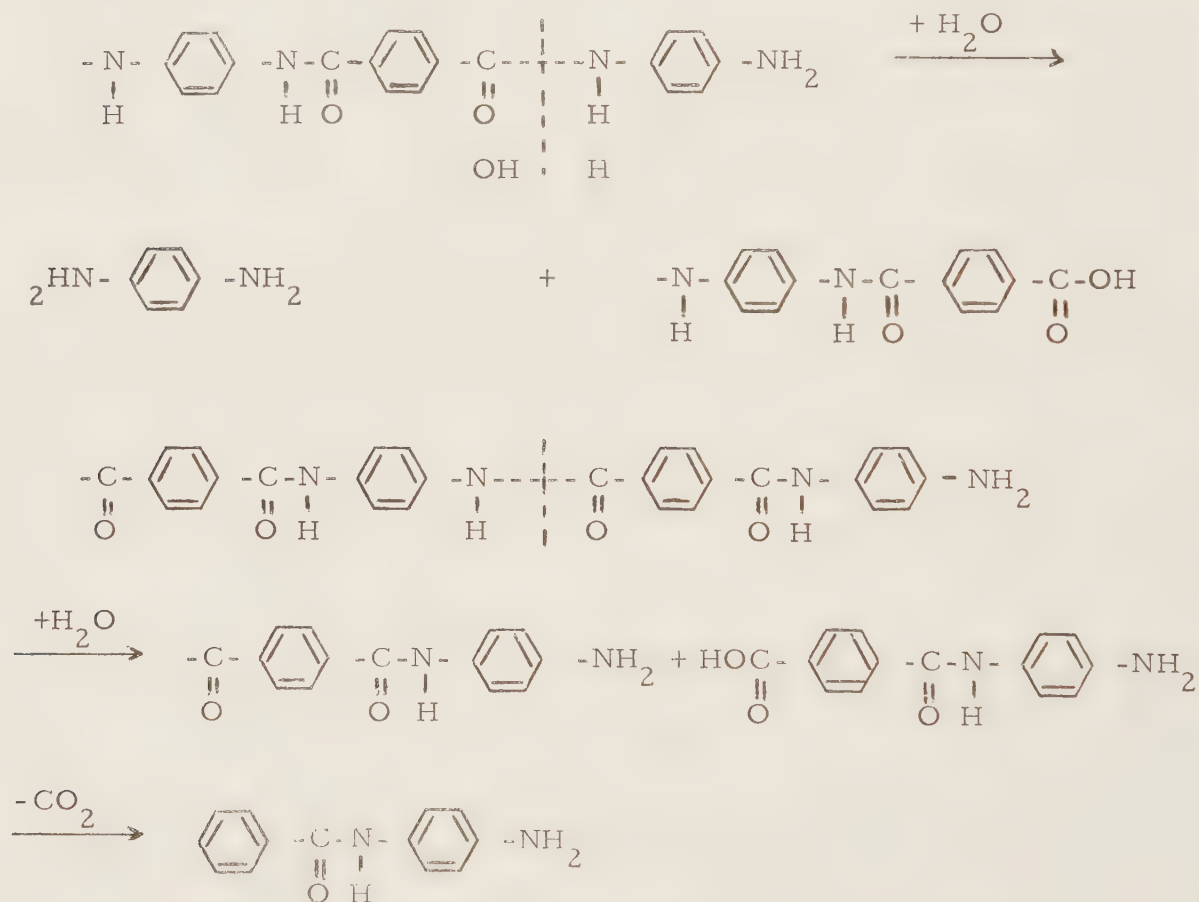
Selon eux les quantités particulièrement importantes de gaz carbonique, d'eau, de benzène et de benzonitrile prouveraient que les liaisons amides se brisent par suite de réactions hydrolytiques et que les groupes terminaux carboxyliques se décarboxylent de façon intense.

Ceci leur permet d'écrire les mécanismes possibles suivants:

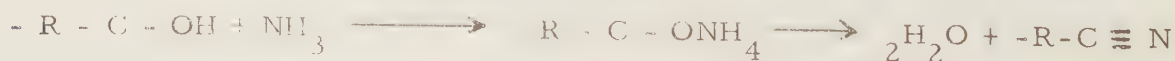


Dans une deuxième publication, E. P. KRASNOV, L. B. SOKOLOV, LOGUNOVA (5) donnent les résultats expérimentaux d'une étude plus détaillée des processus de la dégradation thermique de quelques polyamides dont le polyparaphénylène téréphtalamide. Ils supposent que les groupes terminaux ont une action catalytique sur les phénomènes de décomposition hydrolytique à haute température. Selon eux, la fraction de bas poids moléculaire influence considérablement la stabilité du polymère et son élimination contribue à améliorer la résistance à la chaleur de ce dernier.

Au cours du chauffage, ils notent l'apparition de paraphénylène diamine et de para amino N phényl benzamide qui se formeraient suivant le schéma :



L'eau nécessaire à l'hydrolyse des fonctions amides serait produite par l'intermédiaire des groupes terminaux.



Les chercheurs russes ont constaté, à haute température, l'apparition de centres paramagnétiques qui obéirait à une loi exponentielle, en fonction de la température.

Ils obtiennent par ailleurs les résultats suivants dont l'examen est intéressant:

Sur un polyparaphénylène téréphtalamide, pyrolysé à 530°C pendant 90 minutes, sous vide, la quantité de produits de pyrolyse condensables sous forme solide est égale à 6 % du poids du polyamide. Ceux-ci se composent de :

- 2,4 % de paraphénylène diamine.
- 3,6 % de para amino N phényl benzamide.

En résumé , ces chercheurs ont donc mis en évidence, dans le cas du polyparaphénylène téréphtalamide, deux domaines de température où le comportement thermique du polymère est différent. En poussant leurs investigations plus à fond dans le domaine des hautes températures (au dessus de 500°C) ils ont caractérisé un nombre assez important de produits de dégradation. Ils se sont intéressés plus particulièrement à la rupture hydrolytique de la liaison amide, expliquant l'apparition de petites molécules dans les produits volatils, le départ intensif des groupes ou motifs terminaux étant responsable du reste. Ceux-ci initieraient la décomposition thermique en fournissant notamment l'eau nécessaire à l'hydrolyse.

Il faut signaler également l'observation selon laquelle l'élimination par lavages ou extractions d'une fraction de bas poids moléculaire abaisse considérablement la quantité de produits de pyrolyse, ce qui laisserait supposer que, dans un certain domaine de température tout au moins, les produits volatils seraient constitués par des oligomères plutôt que par des produits de dégradation des chaînes.

A la suite de ces travaux, il semble que dans les domaines de température les plus étudiés, la dégradation thermique du polyparaphénylène téréphtalamide soit le résultat de nombreuses réactions simultanées qui ne sont pas absolument confirmées.

Il est donc nécessaire, pour simplifier le problème, d'essayer d'établir exactement les mécanismes qui se manifestent les premiers , donc à basse température. En effet, ceux-ci sont éventuellement capables d'amorcer d'autres mécanismes apparaissant seulement à plus haute température.

Nous nous proposons donc ,

- a) de délimiter aussi exactement que possible le domaine des basses températures où nous poursuivrons nos investigations.
- b) d'étudier, dans ce domaine, la composition qualitative et quantitative des produits de dégradation volatils .
- c) d'étudier également les produits de dégradation résiduels.

La comparaison des polyparaphénylène et polybenzidine téréphtalamides nous permettra, par ailleurs, de vérifier certains de nos résultats. Notons dès à présent que l'étude du comportement thermique, aux températures les plus basses, exigera une expérimentation relativement longue en raison des faibles quantités de produits dégagés. Cela impliquera des temps de dégradation suffisants pour faciliter l'analyse quantitative des phénomènes.

FIGURE 14

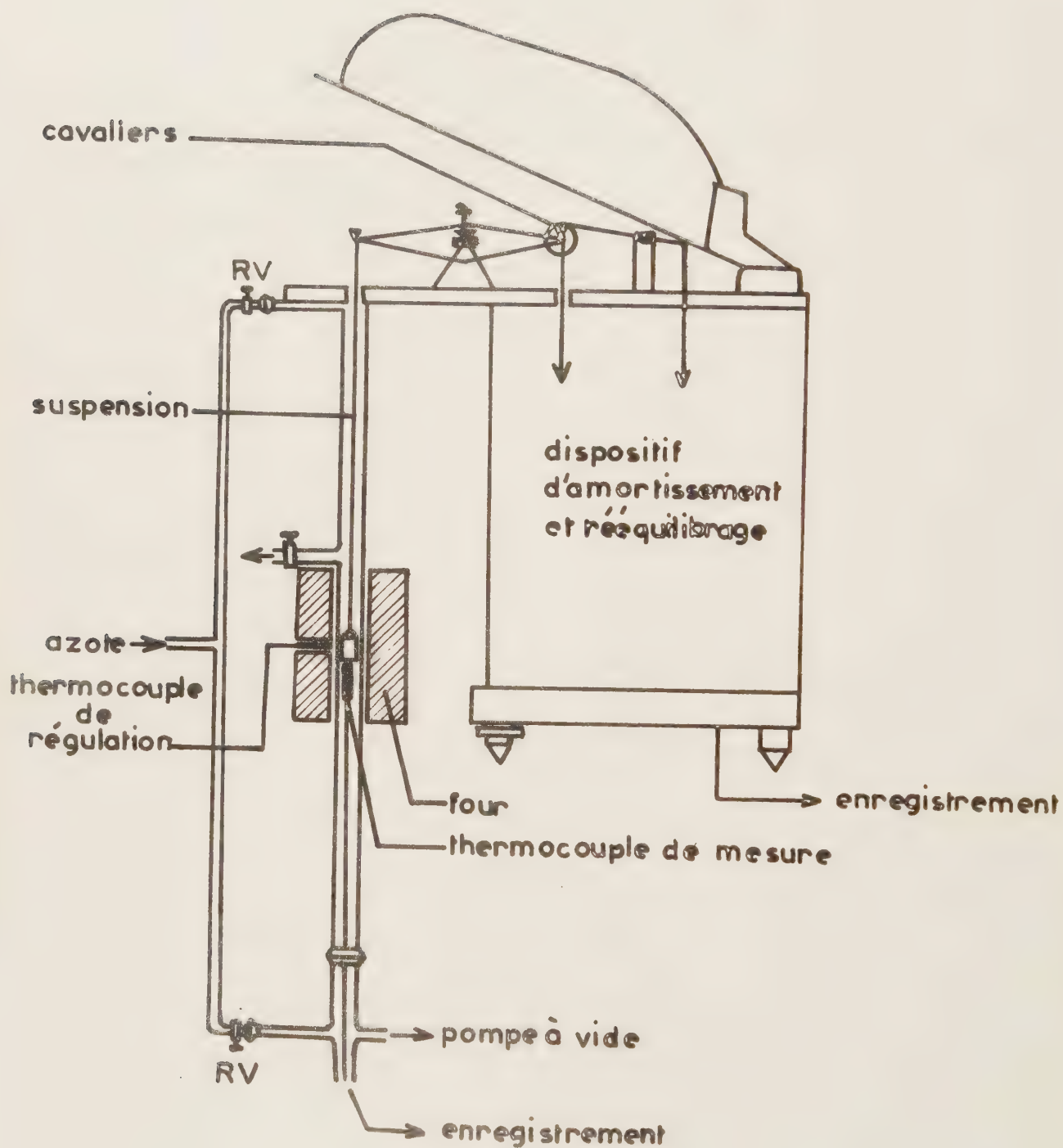


FIG. 14 : Schéma d'une thermobalance UGINE - EYRAUD.

II - DEFINITION DU DOMAINE DES TEMPERATURES A ETUDIER.

Dans cette partie de notre étude, nous effectuerons les traitements thermiques à la thermobalance B 60 Ugine Eyraud schématisée fig. 14 .

A) Etude à la Thermobalance

1/ Dispositif expérimental

La thermobalance B 60 nous permet de travailler sur de faibles quantités de produits (moins de 50 mg) avec une précision qui atteint 0,1 à 0,2 mg.

L'ensemble de protection de la suspension et de la nacelle porte-échantillon se compose d'un tube de quartz d'environ 2,5 cm de diamètre, de longueur 50 cm, terminé à sa partie supérieure par un rodage sphérique qui s'emboîte sur le rodage complémentaire prévu sous la platine de la balance. A sa partie inférieure s'adapte un petit tube comportant trois voies d'accès. L'une est reliée à un manomètre, la deuxième est raccordée par l'intermédiaire d'une microvanne à une source de gaz éventuelle et la troisième livre passage à un thermocouple de mesure de la température, situé juste sous la nacelle porte-échantillon. Le tube qui contient cette dernière est relié par une microvanne à la même source de gaz. Ceci permet, par un réglage judicieux des vannes, d'amoindrir les effets des tourbillons et de la pression gazeuse sur la nacelle.

Le thermocouple est en chromel alumel. La précision sur la température est de 1 à 2°C. Nous avons enregistré simultanément la perte de poids et la température, au moyen d'un enregistreur muni d'un commutateur de voies. Pour compléter la description de l'équipement, il nous faut citer :

- un four à faible inertie, pouvant atteindre 1100°C.
- un régulateur de température (modèle RT 63 DAM), nécessaire à sa régulation, à partir d'un thermocouple placé à l'intérieur.
- une pompe à vide primaire (à palettes).
- un dispositif de purification des gaz.

On utilise pour le balayage du four, de l'azote commercial purifié, préalablement débarrassé des traces d'oxygène résiduel par passage à travers un tube de quartz garni de poudre de cuivre chauffée, au voisinage de 700°C, grâce à un petit four d'appoint.

L'eau est absorbée en traversant une colonne de verre remplie d'un tamis moléculaire, constitué par des grains de zéolithe dont les pores ont un diamètre de 4 Å environ et qui est capable d'en fixer 30 % de son poids.

2/ Mode opératoire

Le processus général de mise en route est le suivant :

Chaque échantillon est posé dans une nacelle en quartz et comprend, sauf cas particulier, 30 à 40 mg de produit. Celle-ci est suspendue à un filament en quartz également. Une fois les microvannes commandant l'arrivée du gaz fermées, la pompe à palettes est branchée, vidant ainsi l'enceinte de son air. Après arrêt de l'opération, l'azote utilisé comme gaz vecteur est envoyé lentement dans l'appareil. Puis un vide de 10^{-1} torr environ est fait une deuxième fois. L'azote est introduit à nouveau, lentement. Lorsque la pression intérieure devient égale à celle de l'atmosphère, le chauffage du four peut être mis en route. Par la suite, une légère circulation de gaz est maintenue (à débit constant de $1\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$).

- Montée linéaire en température :

Dans ce cas le chauffage est programmé au moyen de la régulation RT 63. Nous nous sommes tenus à un programme de chauffe assez lent, de l'ordre de 40°C /heure afin de mieux saisir l'ensemble des phénomènes.

- Isothermes

Avec notre appareillage, il n'est pas possible de préchauffer le four à la température désirée et de le placer ensuite au niveau de la nacelle, sans détruire l'équilibre du fléau de la balance. Pour cette raison, nous appliquons au départ, une fois que tout est en place, le chauffage maximal. L'isotherme correspondant à l'équilibre thermique de l'enceinte est atteinte après 10 à 15 minutes. Le polymère étant mauvais conducteur de la chaleur, il est préférable de prolonger les manipulations durant plusieurs heures pour avoir une information plus exacte sur les phénomènes étudiés.

FIGURE 15

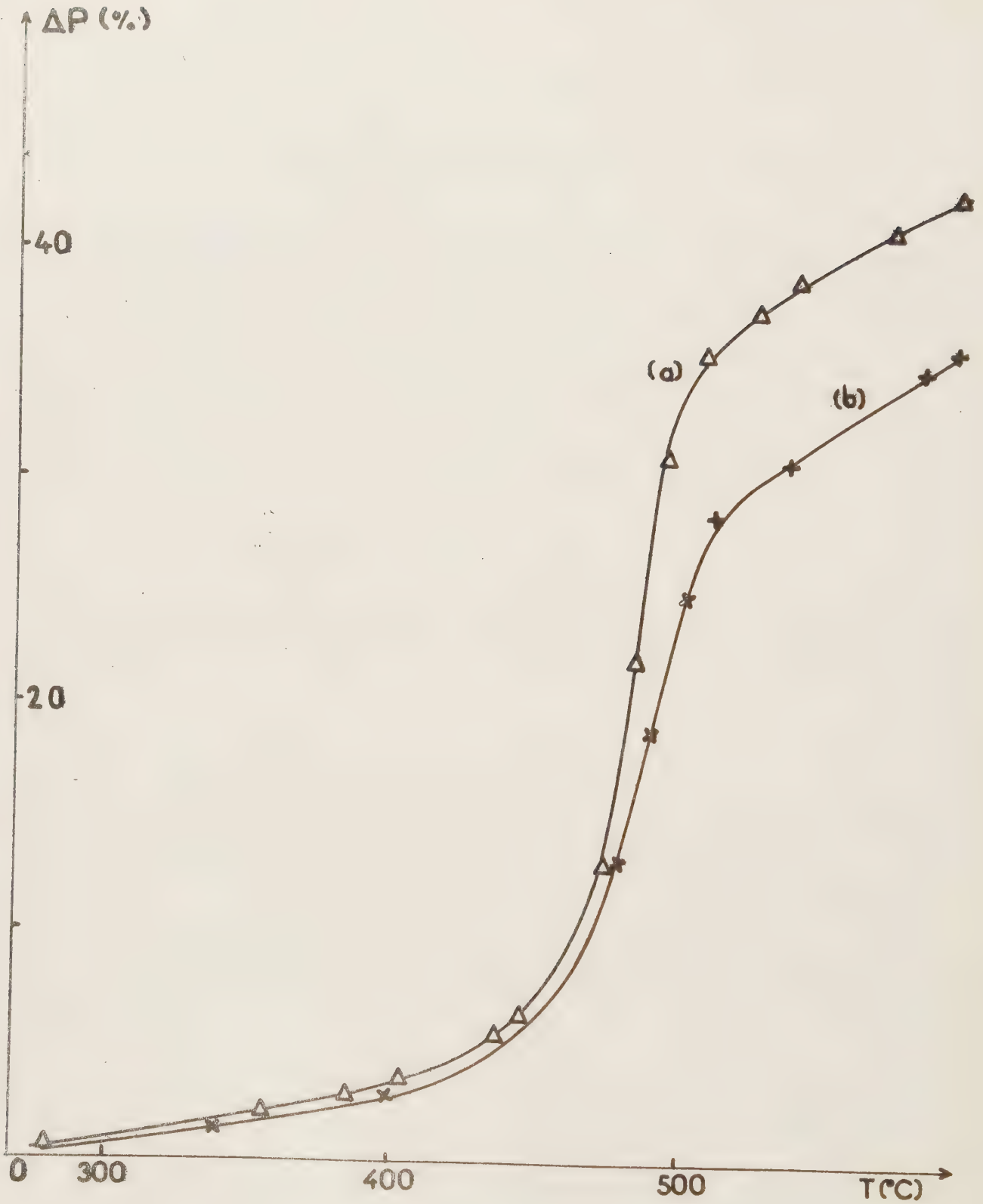


FIG. 15 : Perte de poids en fonction de la température :
a) d'un poly p. phénylène téréphtalamide
b) d'un polybenzidine téréphtalamide

FIGURE 16

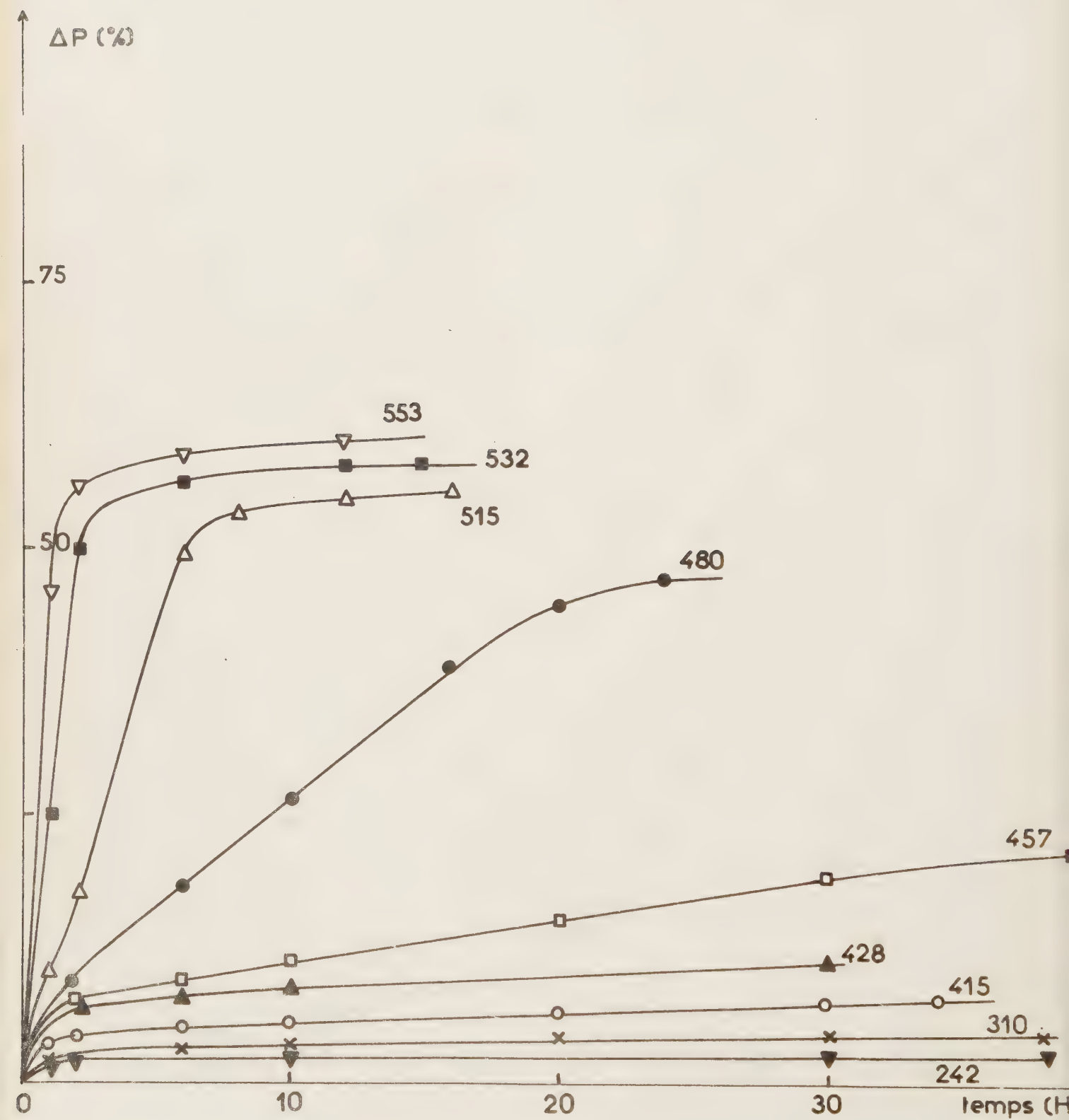


FIG. 16 : Pertes de poids, en isotherme, à différentes températures, d'un poly p. phénylène téréphtalamide.

FIGURE 17

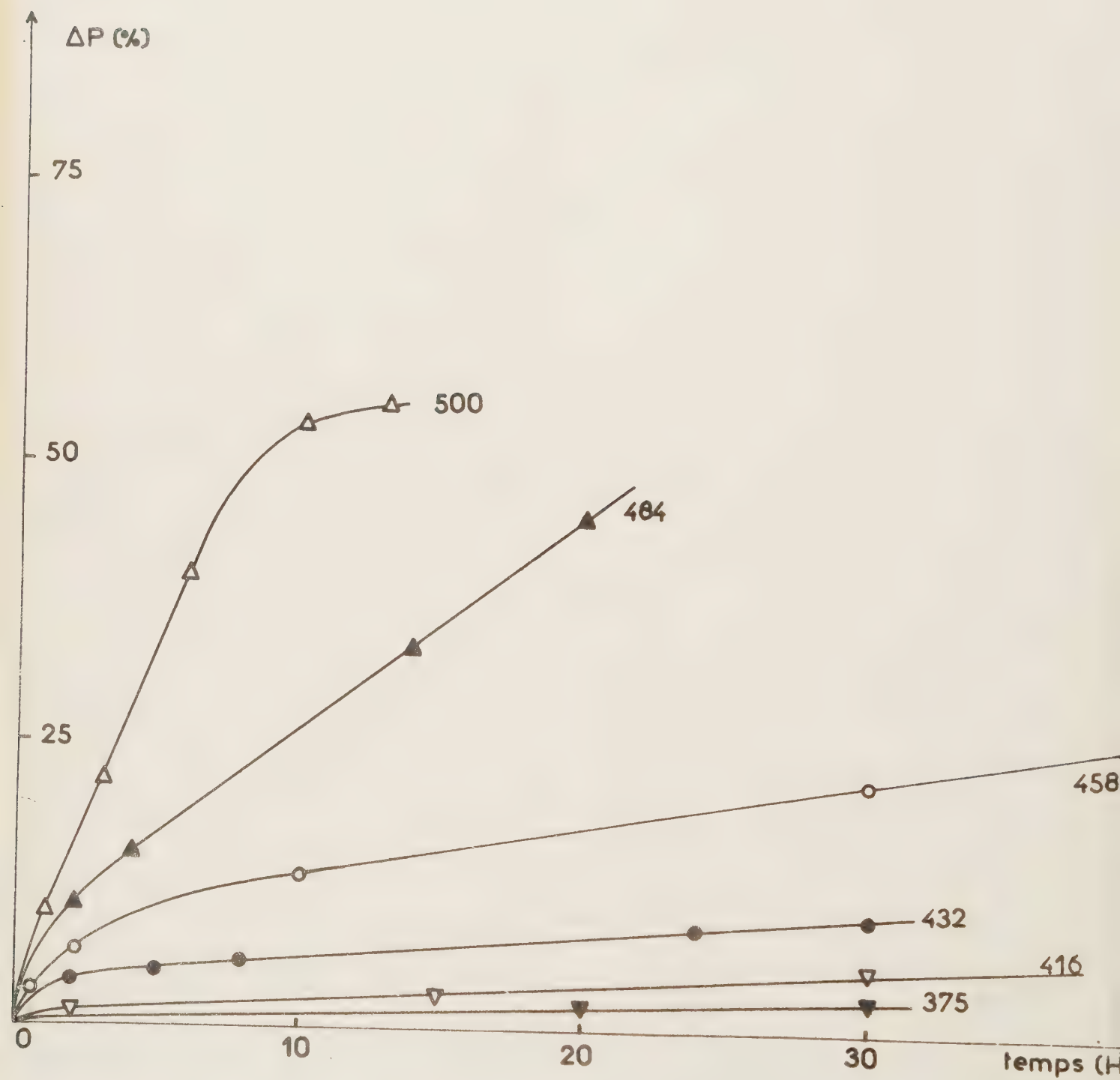


FIG. 17 : Pertes de poids, en isotherme, à différentes températures, d'un polybenzidine téréphthalamide.

3/ Résultats expérimentaux : thermogravimétrie.

L'enregistreur indique à tout instant la perte de poids absolue de l'échantillon et, toutes les deux minutes environ, sous l'impulsion du commutateur de voies, la température au niveau de la nacelle. La première indication est transformée en pourcentage par rapport au poids initial.

La figure 15 montre comment évolue la perte de poids de deux échantillons de polymère pesant 35 mg chacun :

La courbe (a) est obtenue pour un polyparaphénylène téréphtalamide de viscosité intrinsèque $[\eta]$ égale à $39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; la courbe (b) pour un polybenzidine téréphtalamide de viscosité intrinsèque $[\eta]$ égale à $38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

La figure 16 se rapporte à une série de dégradations isothermes, effectuées sur un même poids de polyparaphénylène téréphtalamide, aux températures suivantes : 242 - 310 - 415 - 428 - 457 - 480 - 515 - 532 - 553 °C.

Il ne nous a pas semblé utile de dépasser cette dernière température à partir de laquelle la décomposition est excessivement rapide.

La figure 17 donne également les pertes de poids en isotherme, pour des conditions expérimentales identiques, d'échantillons de polybenzidine téréphtalamide, aux températures suivantes : 375 - 416 - 432 - 458 - 484 - 500 °C.

4/ Examen des courbes :

Si l'on considère les deux courbes de la figure 15 relative aux expériences de dégradation en montée linéaire de température ($40^\circ\text{C}/\text{H}$), on s'aperçoit que le polytéréphtalamide de la benzidine (courbe a) se dégrade moins vite que le polytéréphtalamide de la paraphénylène diamine (courbe b).

Si par ailleurs on examine globalement les courbes de perte de poids à la thermobalance, correspondant à une dégradation isotherme à différentes températures (fig. 16 et 17), on constate également que la vitesse de dégradation a tendance à diminuer au cours du temps sans toutefois s'annuler (asymptote horizontale). Après une période, variable selon la température, l'évolution des polymères devient beaucoup plus lente. Ainsi, en poursuivant l'expérimentation sur le polyparaphénylène téréphtalamide, durant 3 jours à 415°C et 4 jours à 380°C , la perte de poids atteint 7 % sans que cette valeur constitue la limite asymptotique.

D'une façon générale, on admet que lorsqu'on chauffe une substance, à une température déterminée, la vitesse de transformation de ce composé, supposé homogène, évolue conformément à une équation cinétique de la forme :

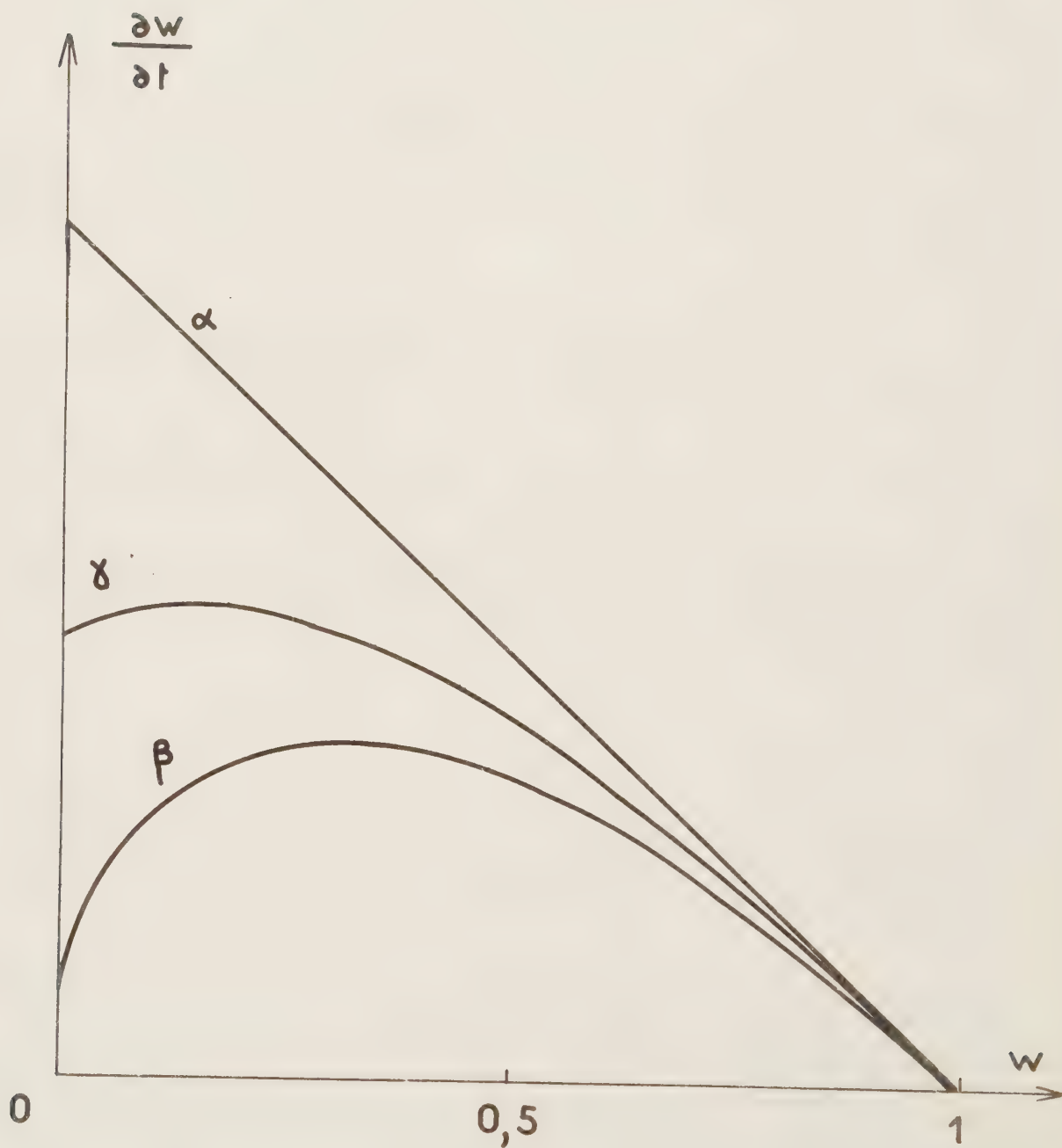


FIG. 18 : Différents types de courbes $\frac{dw}{dt} = f(w)$ que l'on rencontre avec les polymères.
 w représente la fraction en poids, volatilisable.

$$-\left(\frac{dS}{dt}\right)_T = kS^n \quad (1).$$

dans laquelle k est une constante indépendante de la quantité S de substance étudiée et n un nombre entier petit et égal à l'unité lorsque la réaction est monomoléculaire.

Pour des réactions complexes, comme celles faisant intervenir des mécanismes radicalaires, la loi cinétique peut s'exprimer par une relation de la forme :

$$-\left(\frac{dS}{dt}\right)_T = k f(S) \quad (2).$$

$f(S)$ est fonction du poids du composé

k , fonction de la température, est de la forme $A e^{-E/RT}$, expression dans laquelle A représente le facteur d'Arrhénius,

E , l'énergie d'activation de la réaction,

R , la constante des gaz parfaits.

On peut, en général, considérer qu'un polymère constitue un milieu homogène et négliger sa variation de volume au cours du chauffage. Il est possible d'écrire :

$$\frac{dw}{dt} = -k(1-w)^n \quad (3).$$

$$w = \frac{p_0 - p}{p_0 - p_f} \quad \text{représente la fraction en poids, volatilisable ;}$$

p_0 , le poids initial de l'échantillon ;

p_f , le poids final après pyrolyse complète ;

p , le poids de l'échantillon à un instant donné.

Sur la figure 18, nous avons reporté les différents types de courbes $\frac{dw}{dt} = f(w)$ que l'on est susceptible de trouver expérimentalement. Dans le cas où la relation (3) est vérifiée, la vitesse $\frac{dw}{dt}$ est maximale pour $w=0$ et s'annule pour $w=1$ (On a des courbes de type α lorsque l'ordre de la réaction est égal à 1).

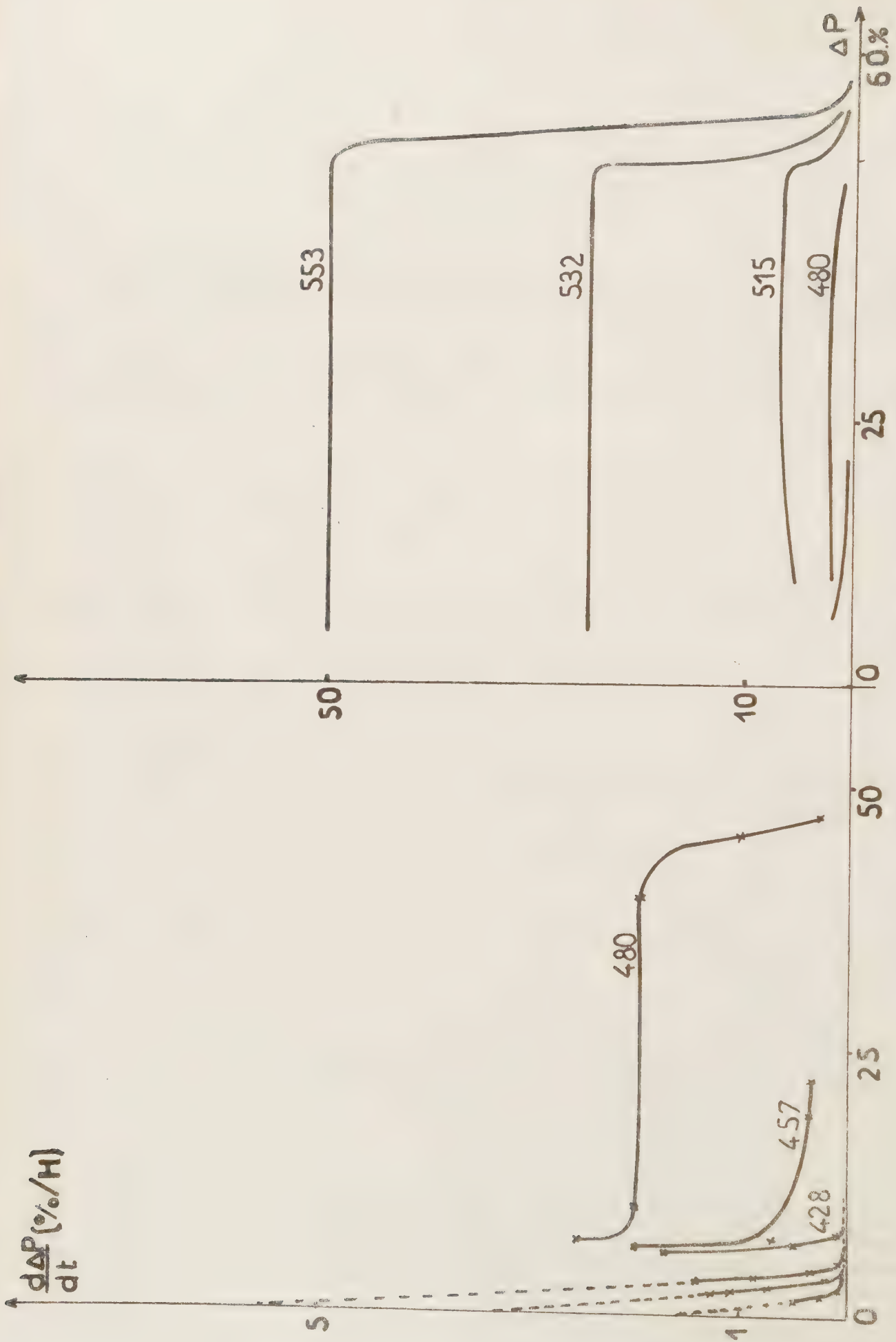


FIG. 19 : Courbes $\frac{d\Delta P}{dt} = f(\Delta P)$, obtenues sur un poly p. phénylène téraphthalamide

ΔP désignant la perte de poids du produit, exprimée en %

Toutefois, pour de nombreux polymères (57) (polyamides aliphatiques, cellulose, polybenzyle), l'allure des courbes peut être très différente, en particulier pour les températures inférieures à 450°C. $\frac{dw}{dt}$ est voisine de zéro pour $w = 0$. Elle croît jusqu'à des valeurs de w de l'ordre de 0,2-0,4, puis diminue à nouveau, atteignant zéro pour $w=1$ (courbes de type β).

Selon R. SIMHA, L. A. WALL (58)(59), P. J. BLATZ (58) et R. AUDEBERT (60), on trouve une courbe de type α , notamment dans le cas d'une dépolymérisation à partir des extrémités de chaînes (effet "zip") et une courbe de type β lors d'une décomposition par coupure au hasard. Les courbes intermédiaires de type γ correspondent à des phénomènes plus complexes.

Il est possible d'appliquer à nos polymères une équation de la forme (3). En portant la vitesse de perte de poids en fonction de la quantité de produits disparus, exprimée en pourcentage et, en supposant que $p_f = 0$, on obtient dans le cas du polyparaphénylène téréphtalamide, les courbes de la figure 19.

Celles-ci peuvent se répartir en deux catégories présentant des concavités différentes.

- Jusqu'à 457°C, approximativement, la concavité est tournée vers les ordonnées positives. Au delà, elle est dirigée vers les ordonnées négatives. Dans le premier cas, on note une chute très rapide de la vitesse d'évolution, en relation avec une perte de poids faible.

Dans le deuxième cas, la vitesse d'évolution demeure pratiquement constante durant la plus grande partie de la dégradation, la perte de poids étant inférieure ou égale à 50% du poids initial.

Les premières courbes pourraient caractériser un départ de molécules situées aux extrémités des chaînes. Au-dessus de 457°C, tant qu'on n'a pas atteint 50% de perte, on constate que plus la température croît, plus la vitesse de dégradation est élevée. De sorte que les courbes obtenues pour les hautes températures semblent de la forme γ . Ceci est dû au fait que l'ordre de la réaction est pratiquement nul durant la plus grande partie de la décomposition thermique.

Ces constatations n'infirmant pas la possibilité d'une coupure au hasard des chaînes mais ce phénomène est probablement accompagné par des réactions secondaires antagonistes. En particulier, on met en évidence une réticulation des polymères, par des mesures de viscosité en solution, sur lesquelles nous reviendrons.

L'équilibre thermique est d'autant plus long à atteindre que la température est basse. Cependant nous avons tenté d'appliquer la loi d'Arrhénius pour déterminer les énergies d'activation apparentes, en supposant que l'ordre de la décomposition est nul, aux différentes températures envisagées, du moins pour la partie linéaire des courbes.

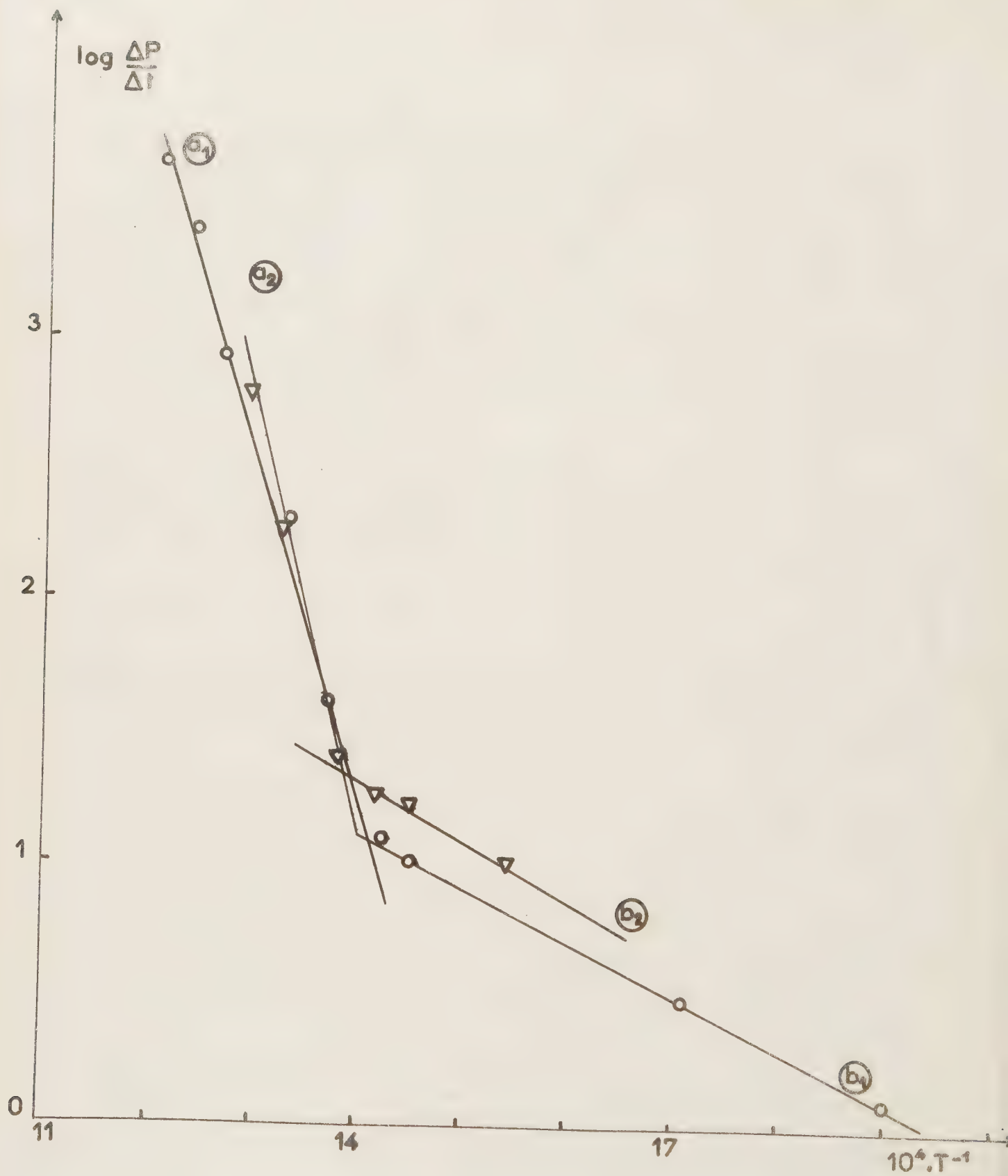


FIG. 20 : Courbes log. vit. spécif. = $f(1/T)$
 pour un poly p. phénylène téréphthalamide : a_1, b_1 .
 pour un poly benzidine téréphthalamide : a_2, b_2 .

Le calcul effectué, s'il n'est pas rigoureux, nous permet de trouver des résultats comparables à ceux qu'obtiennent les chercheurs russes par une autre méthode (4).

Tableau 18

Polyparaphénylène téréphtalamide

Température en degrés C	$1/T^{\circ}$	Vit. spécif., en % de perte de poids de l'échantillon /H	$\log(\text{vit. spéc.} \times 100)$
242	0,00 194	0,01	0
310	0,00 171	0,03	0,47 712
415	0,00 145	0,1	1
428	0,00 142 6	0,12	1,07 918
457	0,00 137	0,40	1,60 206
480	0,00 133	2	2,30 103
515	0,00 127	8,2	2,91 645
532	0,00 124	25	3,39 794
553	0,00 121	45,8	3,66 087

Polybenzidine téréphtalamide

Température en degrés C	$1/T$	Vit. spécif., en % de perte de poids de l'échantillon/H	$\log(\text{vit. spéc.} \times 100)$
375	0,00 154 3	0,1	1
416	0,00 145 1	0,1625	1,21 085
432	0,00 141 8	0,175	1,24 304
458	0,00 136 7	0,425	1,62 583
482	0,00 132 4	1,85	2,26 717
500	0,00 129 3	6,00	2,77 815

En reportant les résultats obtenus sur un graphique (fig. 20) on constate qu'ils définissent deux ensembles de deux droites de pentes a_1-b_1 et a_2-b_2 . De ces dernières on déduit les énergies d'activation recherchées, que nous avons regroupées dans le tableau 19.

Tableau 19

	Polyparaphénylène téréphtalamide		Polybenzidine téréphtalamide	
Pente	$a_1 =$ $-1,3 \cdot 10^4$	$b_1 =$ $-0,2 \cdot 10^4$	$a_2 =$ $-1,6 \cdot 10^4$	$b_2 =$ $-0,2 \cdot 10^4$
E_a Kcal, mole ⁻¹	60	9,2	74	10,3

Il semble que la dégradation de chaque polymère se produise selon deux types de phénomènes, caractérisés par les énergies indiquées. Le point de rencontre des deux droites de pente a_1 et b_1 correspond à une température de 436°C et celui des deux droites a_2 et b_2 à 450°C, valeur proche de la précédente.

Ainsi peut-on distinguer deux domaines de température :

- l'un au dessous de 430-450°C.
- l'autre au dessus de cette limite, dans lequel les phénomènes s'accélèrent.

B) Mise en évidence d'un mécanisme de nature radicalaire :

Certains auteurs (4) ayant signalé l'apparition d'un signal de résonance paramétrique électronique (R. P. E.), lorsqu'on chauffe les polyamides aromatiques, nous avons essayé de mettre en évidence et d'étudier ce phénomène sur le polyparaphénylène téréphtalamide.

1/ Appareillage

Il se compose d'un spectromètre Varian 4502 à double cavité rectangulaire. L'une modulée à 100 Hz contient la cellule de l'échantillon l'autre modulée à 400 Hz contient le produit de référence. Celui-ci est constitué par un radical stable :

le -2-2' diphényl-1 picryl hydrazyl (DPPH : $g = 2,0036$) qui permet, par comparaison, la mesure du facteur de LANDE g , pour le produit étudié.

2/ Préparation des échantillons

Nous préparons six échantillons du polyparaphénylène téréphtalamide précédemment caractérisé, que nous chauffons sous azote pendant 8 h (temps fixé arbitrairement) respectivement à 200 - 350 - 380 - 400 - 410 - 425°C.

Comme dans les études qui suivront, le traitement est effectué au four, ce qui permet d'opérer sur des échantillons plus importants. Leur poids est toutefois limité à 1 g afin que le polymère puisse être étendu en couche mince et uniforme, condition nécessaire à l'obtention de résultats reproductibles.

a) Four utilisé

Il doit être conçu afin que certains montages soient possibles et, notamment, que l'on puisse piéger les gaz dégagés.

Pour cela nous avons choisi un four tubulaire à charnières de marque Heraeus, pouvant atteindre une température de 1100°C. Il est percé à sa partie inférieure, ce qui permet l'introduction radiale d'un thermocouple. Ses caractéristiques sont - diamètre intérieur : 4 cm - longueur totale : 60 cm - puissance : 2,8 Kw. Le chauffage est appliqué par l'intermédiaire d'un autotransformateur Variac. La température est régulée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel (précision : 2°C) et enregistrée.

Un tube de quartz, d'une longueur de 1 m, est placé à l'intérieur du four. Il est terminé, aux deux extrémités, par des rodages sphériques. Sur le rodage de plus faible diamètre, par où sort le gaz porteur inerte, on peut adapter un piège.

D'autres pièges peuvent éventuellement être mis en série avec le premier. Leur partie centrale est fermée, pendant l'expérience, à l'aide d'un bouchon rodé. Celui-ci peut être facilement enlevé et remplacé par un bouchon souple, "en versilic", d'une épaisseur de 1 cm, commode à transpercer par une aiguille. Un dispositif complémentaire permet d'abord de faire le vide puis d'assurer ensuite la circulation du gaz inerte.

Des nacelles de quartz, surmontées d'un petit barreau de fer doux facilitant leur sortie du tube au moyen d'un aimant, en cours de chauffage, reçoivent les échantillons à étudier.

Un système est prévu pour purifier le gaz inerte utilisé, qui est soit l'azote, soit l'argon, comme dans le cas de la thermobalance.

Il faut remarquer que, contrairement à ce qui se passe avec cette dernière, la perte de poids ne peut être mesurée que d'une façon discontinue.

b) Mode opératoire

Le tube de quartz est soigneusement séché par passage dans la flamme d'un chalumeau, puis mis en place. Une petite quantité de polyamide, en général voisine de 1 g, est pesée avec une précision de $\pm 0,1$ mg, dans une nacelle également séchée. Celle-ci est placée à l'intérieur du tube. Un vide primaire de 10^{-1} torr est fait dans l'enceinte, portée à 110°C pendant 4 heures. (Nous avons remarqué qu'après ce temps le poids de l'échantillon reste sensiblement constant). On peut espérer ainsi éliminer totalement l'eau libre et une bonne partie de l'eau éventuellement chimisorbée, sans dégrader le polymère. Une technique analogue à la nôtre a

d'ailleurs été appliquée aux polyamides aliphatiques (61). La nacelle est amenée ensuite à l'extrémité du tube, c'est-à-dire hors du four. On introduit alors l'azote ou l'argon, purifiés et séchés comme nous l'avons décrit. Leur teneur en humidité est, de plus, régulièrement vérifiée au moyen d'un hygromètre Beckmann d'une précision de 10 p. p. m.

Après séchage et dégazage de l'échantillon, le piège est mis en place et rempli de gaz inerte en même temps que le tube. Le four est amené à la température souhaitée et l'échantillon placé en son centre. Le chauffage du polymère, sous circulation d'azote ou d'argon, commence à ce moment.

Le débit du gaz porteur réglé par une microvanne est sensiblement de 3,6 l par heure.

La perte de poids de l'échantillon est déterminée par simple pesée de la nacelle, avant et après l'expérience. On vérifie qu'elle correspond bien à la somme des poids des différents produits apparus au cours du chauffage.

Pour effectuer les mesures de R. P. E., on prélève après refroidissement, 10 mg environ du résidu, que l'on place rapidement dans des tubes de quartz de diamètre 0,5 cm (ce qui donne une hauteur de produit de 1 cm approximativement). Ceux-ci sont fermés, une fois le vide effectué à l'intérieur.

Les concentrations relatives des radicaux formés dans chaque échantillon s'obtiennent par intégration de la courbe dérivée, donnée par l'enregistreur et par comparaison avec la valeur obtenue à partir du spectre de la référence dont la concentration est connue.

3/ Résultats

Nous observons dans tous les cas (excepté pour le polymère initial), 24 h après la fin du chauffage, un signal stable au cours du temps, d'une largeur de 8,5 gauss environ, le facteur de LANDÉ g étant égal à 2,003, valeur très proche de celle de l'électron libre. A la température de l'azote liquide aucune autre espèce paramagnétique n'est décelée. La solution sulfurique de tous les échantillons ne présente pas de signal caractéristique d'une structure hyperfine.

FIGURE 21

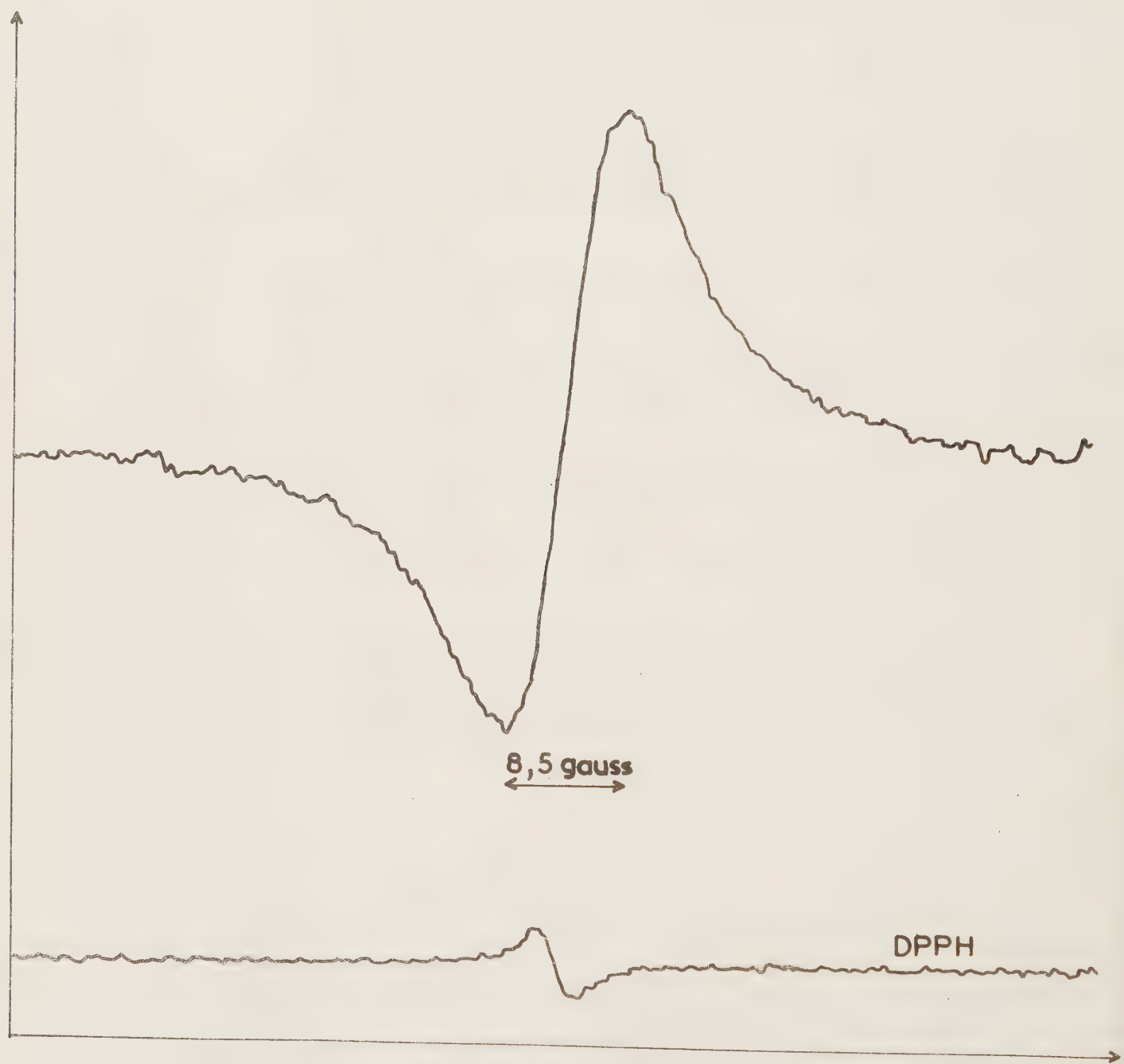


FIG. 21 : Signal de R. P. E. d'un poly p. phénylène téréphtalamide chauffé durant 8 h à 380° C, comparativement à celui du D.P.P.H.

FIGURES 22 (a)
22 (b)

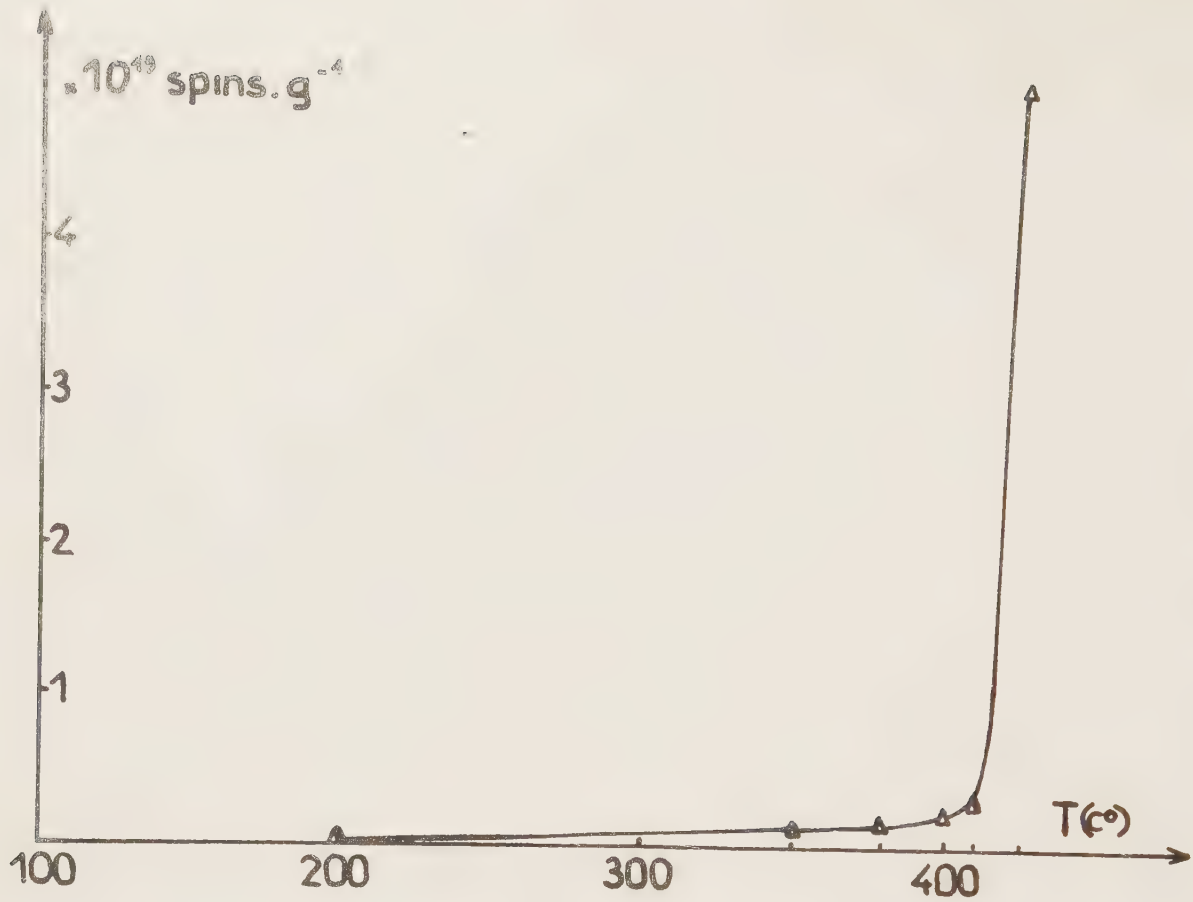


FIG. 22 (a) : Poly p. phénylène téréphthalamide : courbe $(R') = f(T)$

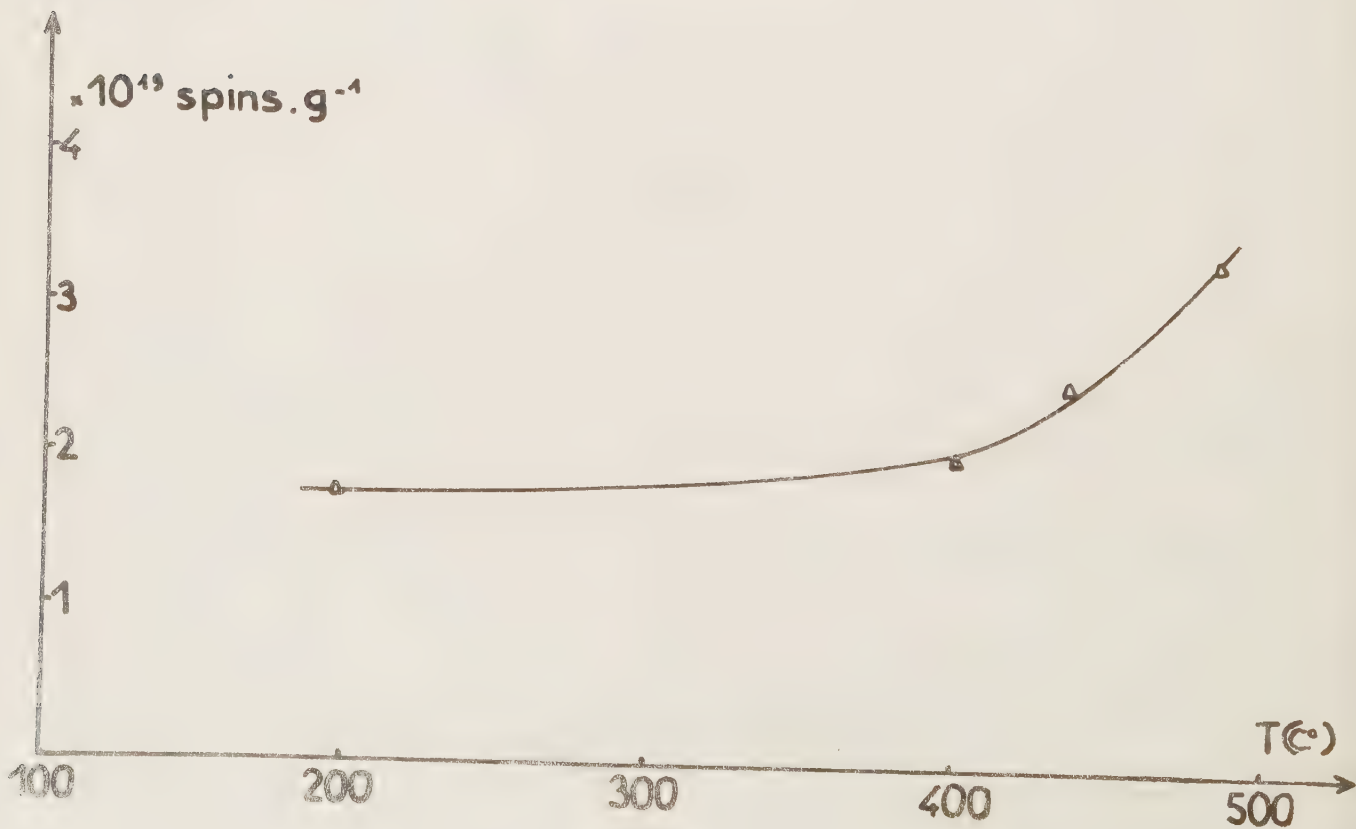


FIG. 22 (b) : Glucides : courbe $(R') = f(T)$

La figure (21) montre à titre d'exemple le spectre du polymère chauffé durant 8 h à 380°C (prise d'essai 10 mg), en référence à celui du D. P. P. H.

Dans le tableau ci-dessous sont indiquées les concentrations en électrons non appariés, pour différentes températures.

Tableau 20

Température (degrés C)	200	350	380	400	410	425
Nombre d'électrons pour 1 g d'échantillon (Valeurs à multiplier par 10^{18})	0,1	1	1,5	2	5,5	50

Si l'on porte, sur un graphique, le nombre d'électrons libres $[R^{\bullet}]$ en fonction de la température T, on obtient la courbe de la figure 22(a).

4/ Validité et interprétation de la courbe $[R^{\bullet}] = f(T)$

Le protocole expérimental retenu nous oblige à mettre nos échantillons au contact de l'air durant les prélèvements. Nous avons cependant préféré opérer ainsi plutôt que de les chauffer directement dans le tube R. P. E. En effet la dégradation s'opérant en phase solide, il est nécessaire pour avoir des résultats comparatifs avec ceux des autres études, que nous examinerons postérieurement, d'opérer dans les mêmes conditions, à savoir : le polymère étant disposé en couches minces et balayé par un courant d'azote. Ceci ne doit pas présenter d'inconvénient majeur puisque nous avons constaté que les centres formés sont relativement peu réactifs.

Par ailleurs, il est généralement admis que s'il y a, à froid, interaction entre des radicaux réactifs et l'oxygène, ce phénomène est réversible lorsqu'on fait le vide dans l'enceinte où ils se trouvent (62). De plus, si l'on porte la concentration en radicaux libres formés au cours du chauffage d'un composé hydrocarboné, en fonction de la température, on constate que l'allure générale des courbes obtenues est la même, que l'on opère sous vide ou sous air, la concentration en spins libres étant inférieure dans le deuxième cas (62).

La courbe que nous obtenons présente une forte analogie avec celle (fig. 22b) qu'observent D. E. AUSTEN, D. J. INGRAM et J. C. TAPLEY (63) en pyrolysant des glucides, à différentes températures, et en analysant le signal R. P. E. des résidus. D'après ces auteurs, la

concentration en électrons non appariés s'accroît considérablement entre 350 et 550°C et à ce domaine de température correspond un départ de produits volatils.

Dans notre cas, la quantité de radicaux $[R^{\bullet}]$ paraît suivre deux lois, suivant que l'on est en deçà ou au delà d'une "température critique" située entre 400 et 410°C. La nature radicalaire de la décomposition thermique est davantage marquée au dessus de cette dernière. En effet la courbe peut être assimilée à deux droites de pentes nettement différentes.

Les résultats obtenus par la thermogravimétrie et par la R. P. E., sur le polyparaphénylène téréphtalamide, sont qualitativement en bon accord et indiquent qu'il existe bien deux domaines de température à considérer. Seule la position de la frontière est mal définie. Elle dépend vraisemblablement de la sensibilité des méthodes expérimentales utilisées.

Il faut rappeler également que si nous n'avons mis en évidence aucune transition physique, par l'analyse différentielle dans cette zone de température, E. BUTTA et ses collaborateurs (38) en auraient découvert une vers 345°C. Cependant en se référant à leur courbe, on pourrait tout aussi bien la placer vers 380°C, soit 20 à 30°C en dessous de la "température critique" que nous indiquons et très près de la limite inférieure du domaine de rupture des chaînes que les chercheurs russes situent à 390°C environ. En conséquence, dans la suite de ce travail, nous nous attacherons à étudier en détail l'évolution thermique de nos polymères, aux températures inférieures à 410°C. Nous essaierons tout d'abord d'identifier les produits formés. Pour obtenir une précision optimale dans les mesures quantitatives, nous nous placerons à la température la plus élevée possible, en tenant compte cependant des données bibliographiques. C'est pourquoi nous effectuerons d'abord une expérimentation à 380°C, en fonction du temps.

FIGURE 23

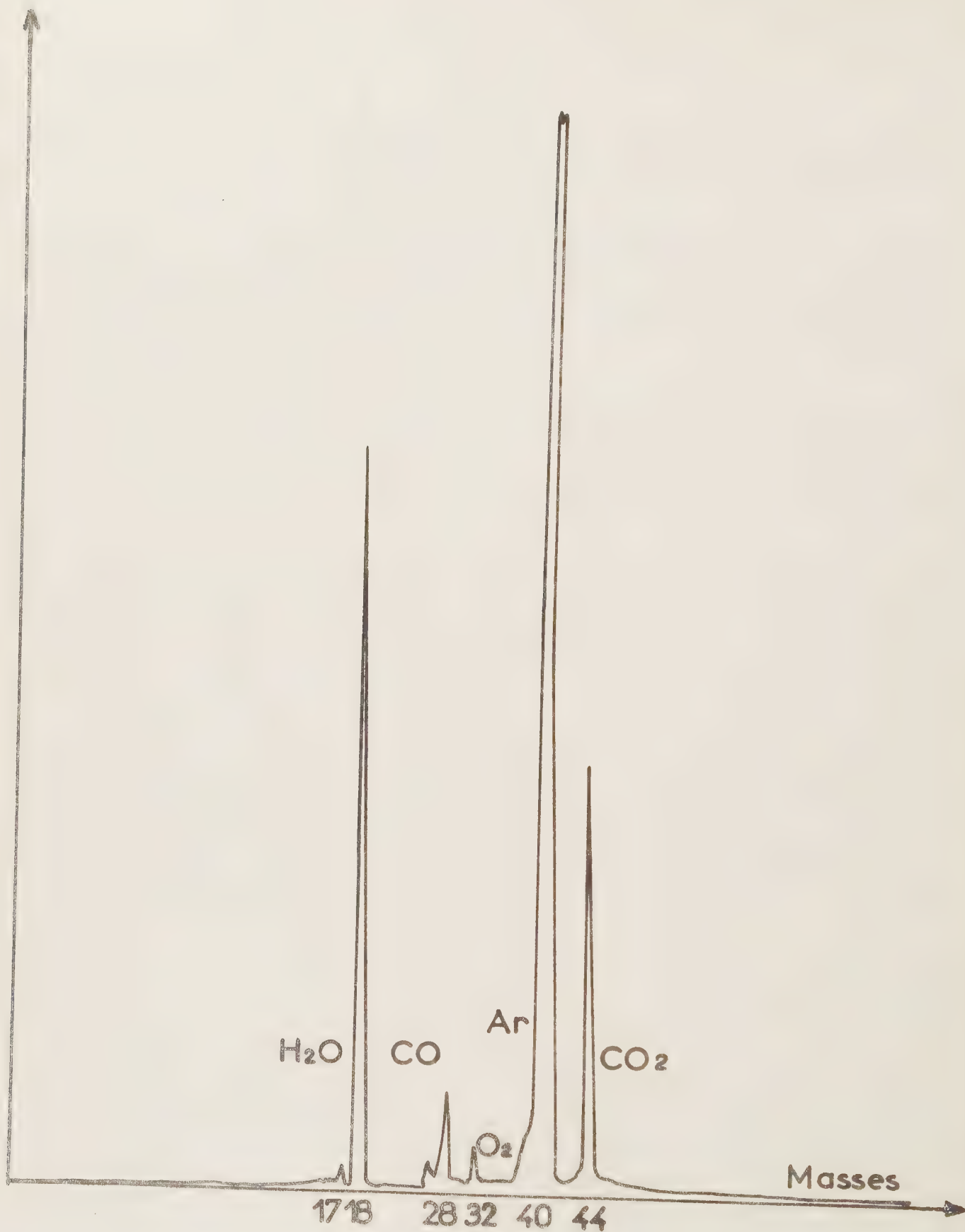


FIG. 23 : Spectrographie de masse sur les gaz dégagés au cours du chauffage à 380° C, durant 10 h, d'un poly p. phénylène téréphtalamide.

III - EXPERIMENTATION, A 380°C, EN FONCTION DU TEMPS

A) Caractérisation des produits volatils apparus au cours du chauffage.

Le chauffage des polyparaphénylène et polybenzidine téréphtalamides provoque un dégagement de produits volatils. Certains peuvent être condensés sous forme solide sur de la laine de verre, à la sortie du tube de quartz. Les autres sont gazeux à la température ambiante et doivent être piégés. Afin de fixer les gaz dégagés nous mettons en série deux pièges plongeant dans l'azote liquide. Dans ces conditions, seul un départ éventuel d'hydrogène peut nous échapper. Avant le début du chauffage, le vide est fait dans tout l'appareillage, puis nous utilisons l'argon comme gaz porteur. Après pyrolyse, on laisse revenir à température ambiante et on branche ensuite chaque piège à l'entrée d'un spectrographe de masse, type Atlas M 86.

L'analyse des gaz de masse moléculaire comprise entre 1 et 80 g révèle que ceux-ci sont constitués essentiellement par de l'eau, du gaz carbonique, un peu d'oxyde de carbone et des traces d'oxygène, aussi bien pour le polytéréphtalamide de la paraphénylène diamine que celui de la benzidine (la fig. 23 se rapporte au premier des deux polymères chauffé durant 10 h).

Une analyse chromatographique complémentaire est effectuée à l'aide d'un appareil "Fisher", à température ambiante. Le détecteur est à thermistance. On dispose de deux colonnes en série, d'une longueur de 1 mètre chacune et d'un diamètre de 4 mm. Dans la première le CO₂ est séparé des autres gaz sur tamis moléculaire. Dans la deuxième le CO est éventuellement isolé du reste, sur hexa-méthyl phosphoramidate (H. M. P. A.).

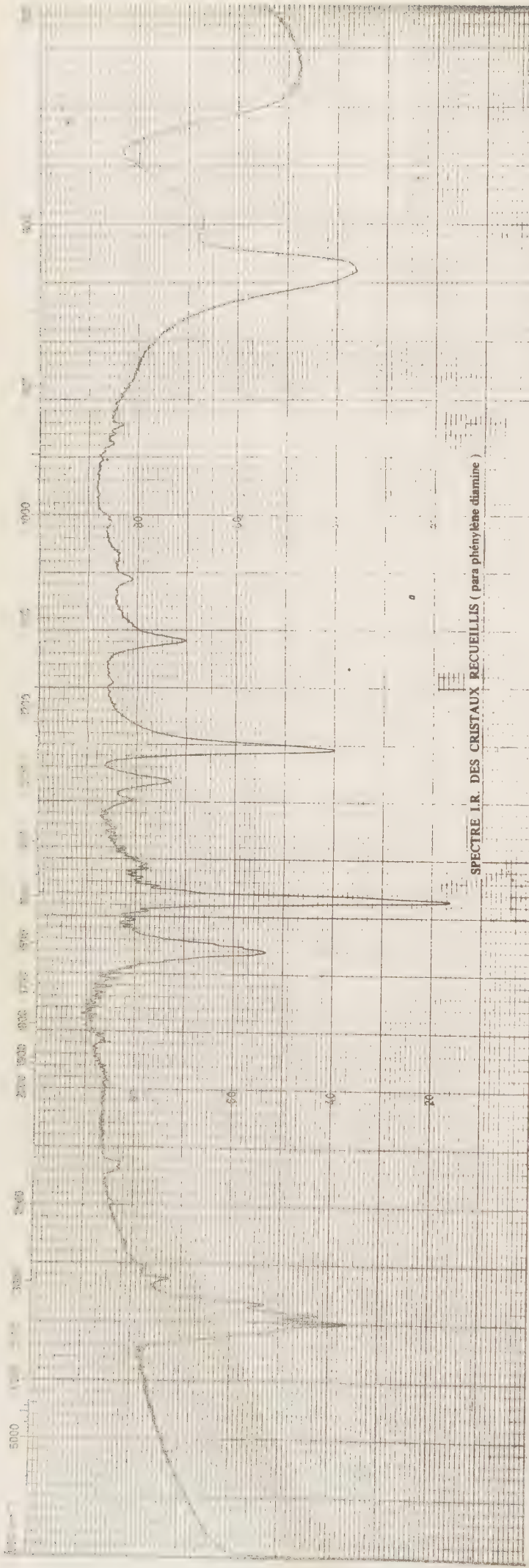
L'eau est retenue par un prérefroidissement vers -20°C, température obtenue grâce à un mélange, à parties égales, de glace, de chlorure de sodium, de chlorure de calcium hydraté. Cette méthode confirme la présence de gaz carbonique. Par contre, on ne trouve pas trace d'oxyde de carbone ni d'oxygène et l'on peut supposer qu'ils se sont formés dans la tête du spectrographe de masse, au contact du filament de chauffage. On considérera donc que les produits gazeux apparus au cours de la réaction de décomposition sont constitués essentiellement par de l'eau et du gaz carbonique.

Par ailleurs, comme nous l'avons dit précédemment, nous avons constaté, à la fin de chaque période de chauffage, la présence d'un dépôt sur les parois des tubes. Il est constitué par de petits cristaux incolores, devenant violets sous l'influence de l'air. Nous les avons recueillis afin de les caractériser.

a) Cas du polyparaphénylène téréphtalamide :

Le point de fusion des cristaux obtenus est très voisin de 142°C.

Leur forme, leur lente coloration au cours du temps nous permettent de



SPECTRE I.R. DES CRISTAUX RECUEILLIS (para phénylène diamine)



SPECTRE I.R. DES CRISTAUX RECUEILLIS (Benzidine)

penser qu'ils sont constitués par de la paraphénylène diamine.

Cette hypothèse est confirmée par la spectrographie infra-rouge. Le spectre du produit étudié est conforme à celui du monomère de départ (fig. 24).

b) Cas du polybenzidine téréphtalamide :

Les cristaux formés se colorent encore plus lentement au cours du temps. Leur point de fusion est pratiquement de 127°C. Un spectre infra rouge confirme l'identification ; il s'agit de benzidine (fig. 24).

B) Méthodes de dosage des produits formés

1/ Dosage de l'eau

L'eau libérée est dosée à l'aide de butyl lithium selon une méthode originale mise au point à la suite des travaux de J. VIALLE et A. GUYOT (64) sur les catalyseurs de polymérisation.

Principe :

Une solution, dans l'hexane, de butyl lithium, contenant une quantité connue de pentane, est ajoutée à l'eau piégée que l'on veut doser. Celle-ci décompose le réactif. Le processus d'hydrolyse peut s'écrire :



On a donc, alors, en présence : le butane dégagé par la réaction et le pentane existant initialement. Les gaz se partagent entre la phase liquide et la phase vapeur. Il suffit de prélever un petit volume de cette dernière, de l'injecter dans un chromatographe et de comparer la hauteur des pics du butane et du pentane, pour en déduire la concentration du premier composant et donc celle de l'eau, en se rapportant à une courbe d'étalonnage.

Réactif utilisé pour nos essais :

Il se compose d'une solution à 0,1 mole. l⁻¹ de butyl lithium dans l'hexane ou le cyclohexane, contenant 0,102 mole. l⁻¹ de pentane.

Mode opératoire et appareillage :

L'eau est condensée en plongeant le piège dans un mélange carboglace,acétone qui permet d'atteindre la température de -78°C . Lorsque l'expérience est terminée, on le laisse revenir lentement à température ambiante, avant d'ajouter le réactif à l'aide d'une seringue. En effet il ne faut à aucun moment que ce dernier entre en contact avec l'humidité atmosphérique à laquelle il est très sensible.

Les prélèvements sont effectués dans la phase gazeuse selon la même technique. L'injection est faite rapidement dans le chromato-

graphe. Celui-ci est un appareil "Aerograph" dont le détecteur est à ionisation de flamme. Les autres caractéristiques sont les suivantes :

- longueur de colonne : 2,30 m.
- Températures de colonne et de l'injecteur : respectivement 100 et 150°C. Le support est constitué par du chromosorb sur lequel sont fixés de l'halcomid et du squalane.

Sensibilité de la méthode :

Elle a été testée à partir d'une solution composée de tétrahydrofurane complètement déshydraté par distillation et séchage sur sodium, dans lequel on incorpore une quantité connue d'eau : par exemple 5 cm³ dans 1 litre de solvant pur. Après homogénéisation, on prélève 1 cm³ de solution sur lequel on effectue un dosage, selon le mode opératoire indiqué. La méthode permet de doser l'eau, présente à une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ g par cm³, à $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ mg près.

La précision des dosages effectués sur les gaz dégagés au cours du chauffage des polyamides est du même ordre. Par sécurité, un essai témoin est effectué régulièrement, en l'absence du polymère.

2/ Dosage du gaz carbonique

Nous avons appliqué la méthode utilisée par B. KAMERBEEK, G.H. GROES et W. GROLLE (65) en opérant de la façon suivante :

Le gaz carbonique, entraîné par le gaz porteur, traverse tout d'abord un piège refroidi à -20°C, pour le débarrasser de la diamine. Il passe ensuite dans deux tubes (le deuxième sert de témoin) contenant une solution 0,01N de soude, préparée extemporanément. L'excès de celle-ci est titré, par retour, au moyen d'un potentiographe.

La méthode est assez sensible pour que l'on puisse apprécier, à 0,2 mg près, un dégagement de l'ordre du mg.

Par ailleurs, un essai témoin est fait sur la solution, en l'absence de tout dégagement.

3/ Dosage de la diamine

Nous n'avons pas étudié une méthode particulière de dosage mais déterminé le poids de diamine formée, de la façon suivante.

Si l'on piège à -20°C les gaz évacués, seules l'eau et la diamine sont retenues. La différence entre les poids du piège avant et après l'expérience donne celui des produits condensés. Connaissant la quantité d'eau apparue grâce à la méthode précédemment décrite, il est facile d'en déduire le poids du monomère dégagé. Il faut éviter que ce dernier

FIGURE 25

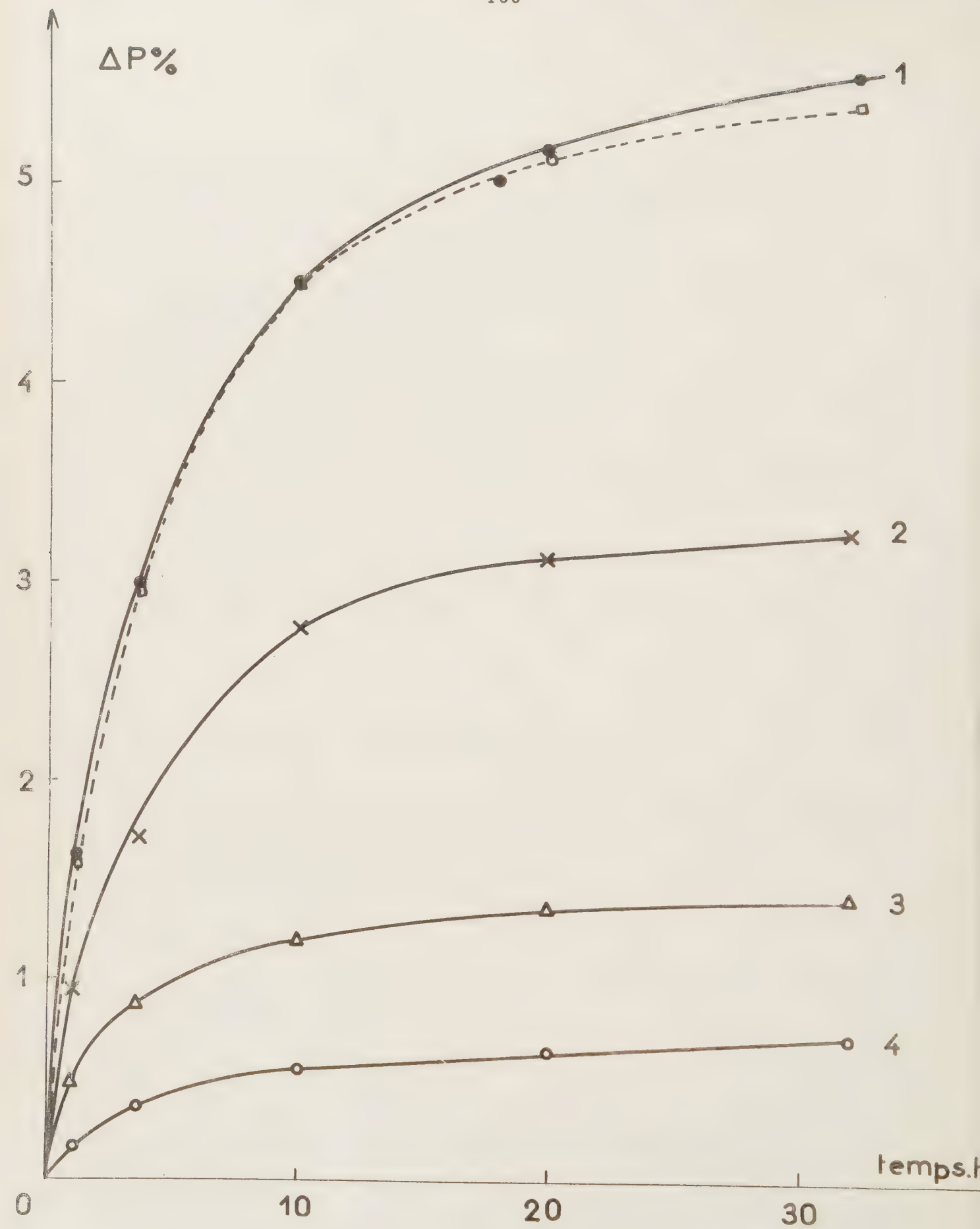


FIG. 25 : Poly p. phénylène téréphtalamide : 1 perte totale }
 ----- réelle
 ----- $\Sigma \% \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{diamine}$
 2 perte diamine
 3 perte H₂O
 4 perte CO₂

ne se condense sur les parois du tube de quartz. Pour cela, l'extrémité par laquelle sortent les gaz doit être complètement enfoncée à l'intérieur du four.

La précision du dosage est ici sensiblement la même que dans les cas précédents.

4/ Résultats des dosages

Les résultats obtenus expérimentalement sont regroupés dans le tableau 21, pour le polyparaphénylène téréphtalamide et dans le tableau 22, pour le polybenzidine téréphtalamide. Les figures 25 et 26 leur correspondent respectivement. Les pertes de poids sont exprimées par rapport au poids initial de l'échantillon et par rapport à la perte de poids totale.

D'un premier examen de ces résultats, on peut conclure :

- 1) que dans la limite des erreurs expérimentales, la perte de poids totale de l'échantillon est égale à la somme des poids d'eau, de CO_2 et de diamine apparus, ce qui exclut la possibilité de formation en quantité importante d'un autre corps, l'hydrogène en particulier.
- 2) que dans les deux cas, la quantité de diamine formée représente plus de 50 % des produits volatils.
- 3) que le départ d'eau est plus important que le départ de CO_2 .
- 4) que les pertes de poids ou les quantités de produits formés sont sensiblement deux fois moins grandes pour le polybenzidine téréphtalamide que pour le polyparaphénylène téréphtalamide.

Poly p. phénylène téréphtalamide: $[\eta] = 39$

Tableau 21

Temps de chauffage à 380°C, exprimé en heures	1	3,5	8	10	18	20	32
Perte de poids totale de l'échantillon, en % par rapport au poids initial	1,62	3	4,15	4,5	5	5,15	5,45
Eau, % par rapport au poids initial de l'échantillon	0,50	0,88	1,0	1,15	-	1,35	1,40
Eau, % par rapport à la perte de poids totale	30,8	29,3	24,1	25,5	-	26,2	25,7
CO ₂ , % par rapport au poids initial de l'échantillon	0,15	0,35	0,5	0,54	-	0,64	0,72
CO ₂ , % par rapport à la perte de poids totale	9,25	11,6	12	12	-	12,4	13,1
Paraphénylène diamine, % par rapport au poids initial	0,95	1,7	2,57	2,76	-	3,1	3,25
Paraphénylène diamine, % par rapport à la perte de poids totale	58,6	56,6	62	61,3	-	60,2	59,6
Σ % de perte, par rapport au poids initial de l'échantillon	1,60	2,93	4,07	4,45	-	5,09	5,37
Δx % : différence entre le résultat précédent x et la perte de poids totale	-0,02	-0,07	-0,08	-0,05	-	-0,06	-0,08
$100 \frac{\Delta x}{x}$	1,25	2,38	1,96	1,12	-	1,18	1,49

FIGURE 26

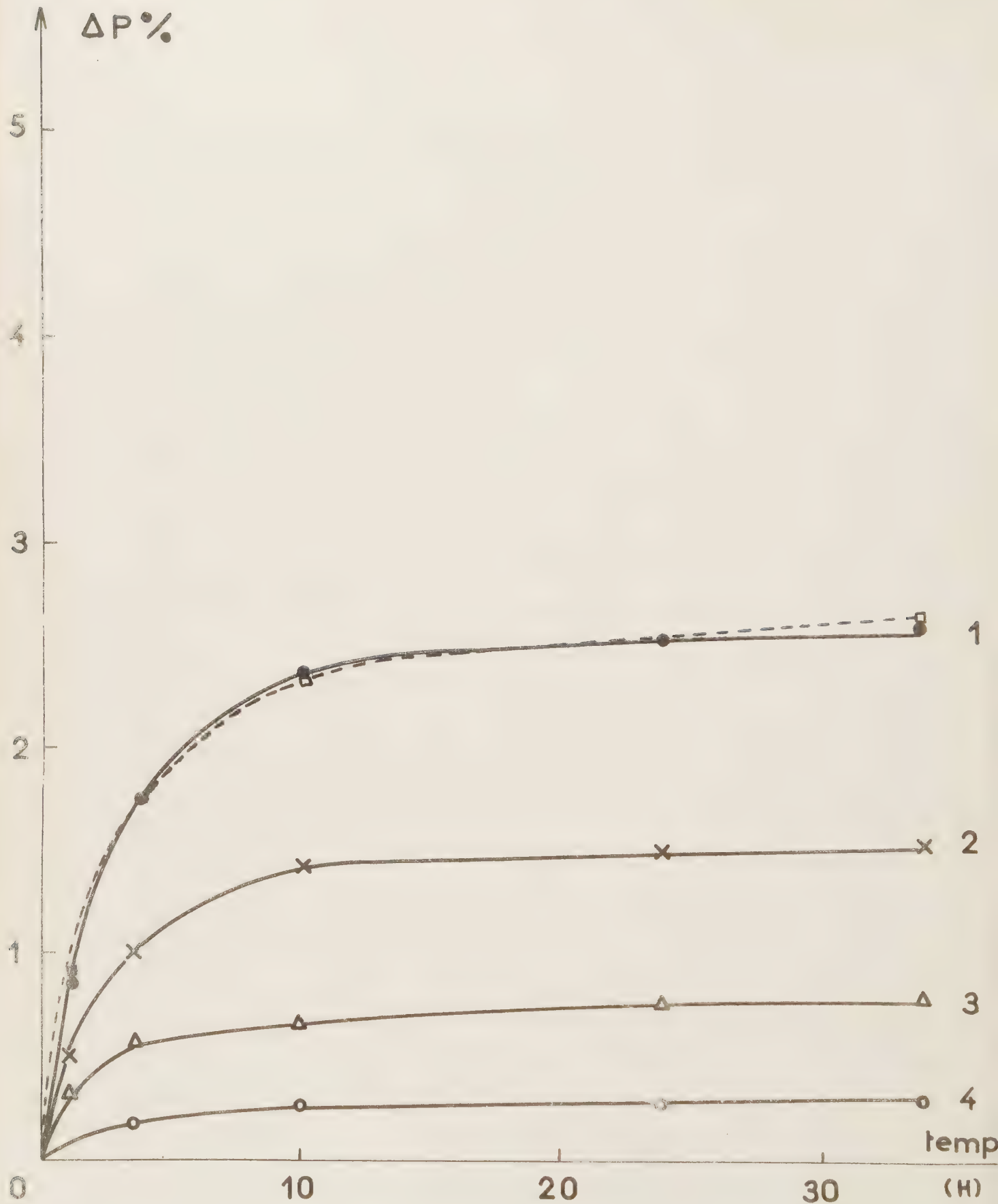


FIG. 26 : Poly benzidine téréphtalamide :

- 1 perte totale {
 --- réelle
 - · - $\Sigma \% \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{diamine}$
 2 perte diamine
 3 perte H₂O
 4 perte CO₂

b) Polybenzidine téréphtalamide $[\eta] = 38$

Tableau 22

Temps de chauffage à 380°C, exprimé en heures	1	3,5	10	24	32
Perte de poids totale de l'échantillon, en % par rapport au poids initial	0,85	1,55	2,35	2,5	2,55
Eau, % par rapport au poids initial de l'échantillon	0,3	0,55	0,65	0,75	0,77
Eau, % par rapport à la perte de poids totale	35,3	31,4	27,7	30	30,2
CO ₂ , % par rapport au poids initial de l'échantillon	---	0,18	0,25	0,27	0,28
CO ₂ , % par rapport à la perte de poids totale	---	10,3	10,65	10,8	11
Benzidine, % par rapport au poids initial	0,5	1	1,4	1,47	1,51
Benzidine, % par rapport à la perte de poids totale	58,8	57,1	59,6	58,8	59,2
Différence à 100.	5,9	1,2	2,05	0,4	0

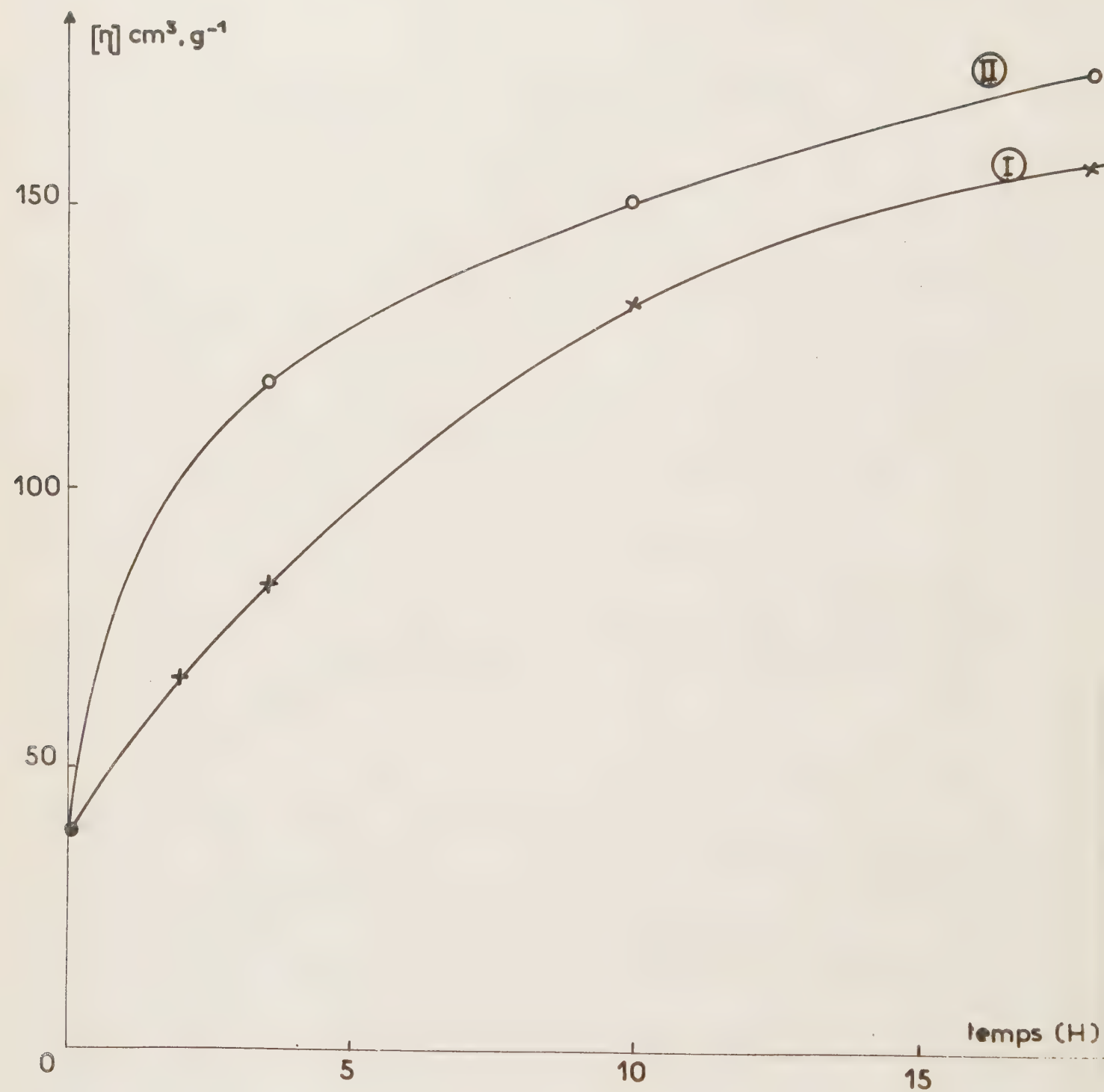


FIG. 27 : Courbes $[\eta] = f(\text{temps})$
 I poly p. phénylène téréphtalamide
 II poly benzidine téréphtalamide

C) Etude des produits de dégradation résiduels1/ Détermination de la viscosité intrinsèque de leurs solutions sulfuriques

Comme nous l'avons vu, il n'est pas possible de suivre l'évolution de la masse moléculaire de nos polymères par les méthodes traditionnelles. Cependant, étant donné qu'après traitement thermique à 380°C, les polymères restent complètement solubles dans l'acide sulfurique nous avons pu effectuer des mesures de viscosité intrinsèque sur ces produits, dans les mêmes conditions que pour le polymère initial. Nous nous sommes limités toutefois aux produits chauffés durant 18 heures, leur solubilisation devenant difficile au delà de ce temps.

Les résultats obtenus sont regroupés respectivement dans les tableaux 23a et 23b et sont reportés sur la figure 27.

Tableau 23a

Polyparaphénylène téréphtalamide (I)

Temps de chauffage à 380°C (en heures)	0	2	3,5	10	18
Viscosité intrinsèque $[\eta]$, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	38	66	83	132	155

Tableau 23b

Polybenzidine téréphtalamide (II)

Temps de chauffage à 380°C (en heures)	0	3,5	10	18
Viscosité intrinsèque $[\eta]$, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	39	118	150	172

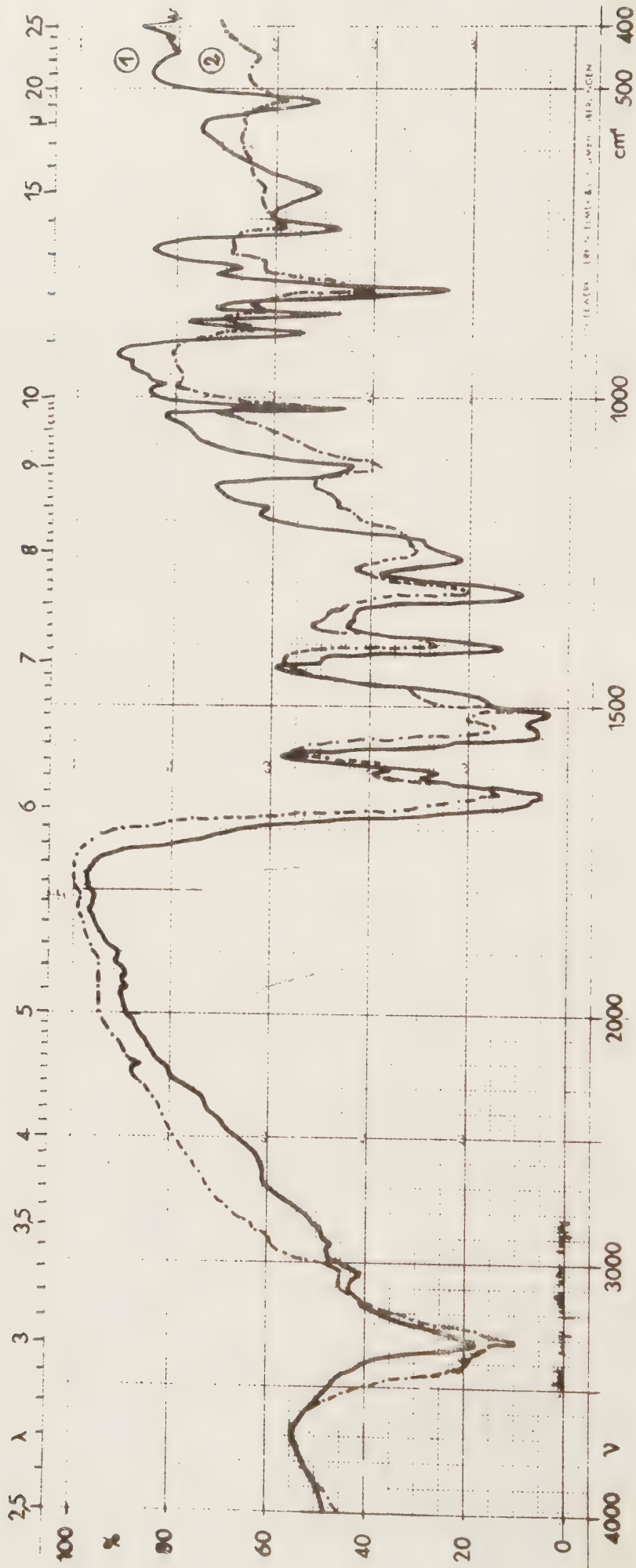


FIG. 28 : Spectre de transmission en lumière I.R.

1. poly p. phénylène téraphtalamide de départ.

2. poly p. phénylène téraphtalamide chauffé 18 h à 380 ° C.

FIGURE 29

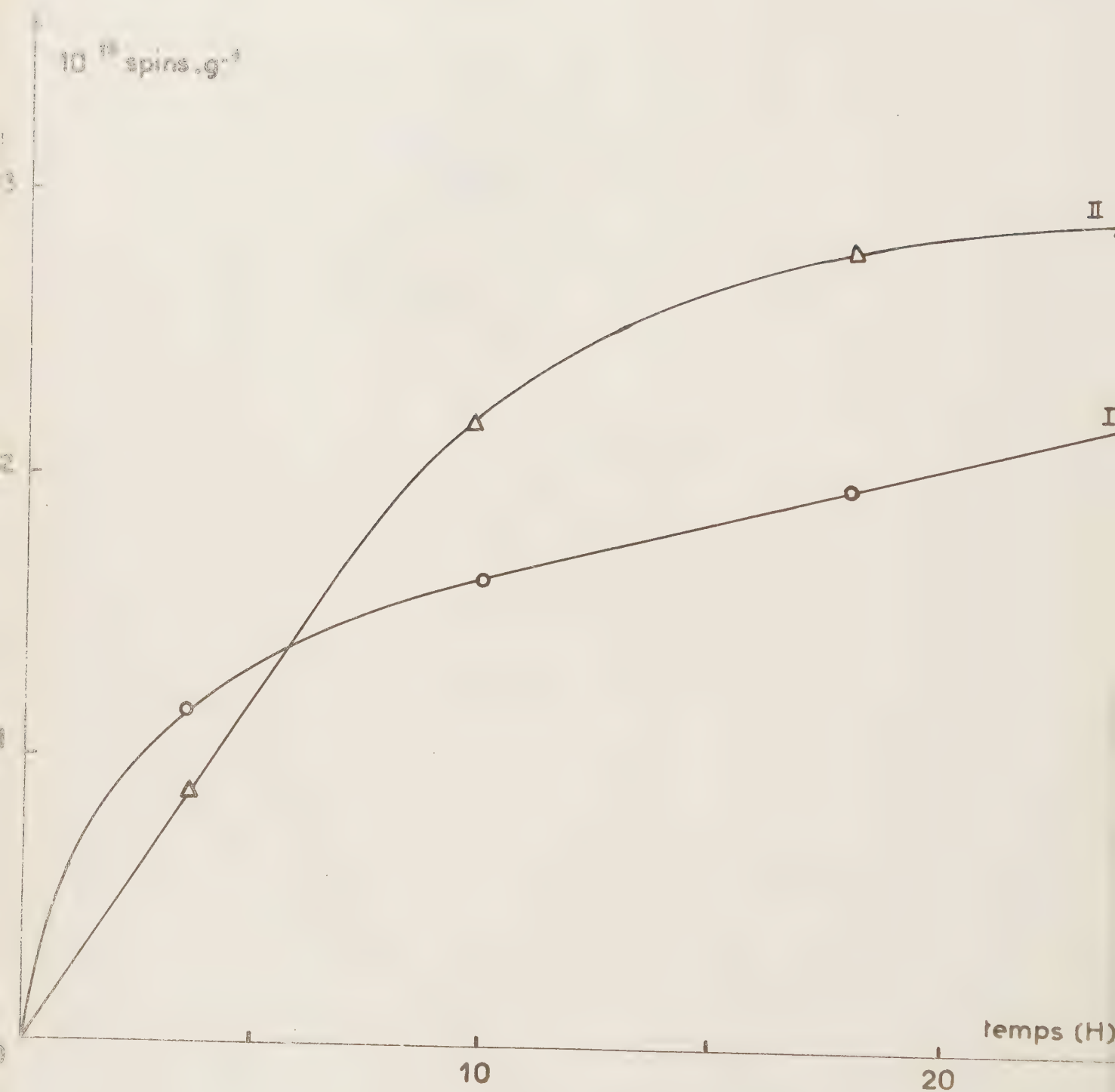


FIG. 29 : Courbes $(R') = f(\text{temps})$, obtenues par mesures de R.P.E.

I poly p. phénylène téréphtalamide

II poly benzidine téréphtalamide.

On constate une augmentation régulière de la viscosité intrinsèque au cours du temps, plus importante pour le polybenzidine téréphtalamide que pour le polyparaphénylène téréphtalamide, bien que la perte de poids soit plus faible pour le premier que pour le second.

2/ Examen du spectre infra-rouge

Nous avons déterminé le spectre I. R. du polyparaphénylène téréphtalamide chauffé pendant 18 heures, en comparaison avec celui du produit initial (respectivement courbes (2) et (1) de la fig. 28). On remarque qu'ils sont peu différents. Il est vraisemblable, compte tenu des modifications relativement faibles apportées au polymère au cours du chauffage (la perte de poids étant au plus de 5,5% après 32 h de chauffage), que la précision de la méthode I. R. est insuffisante pour les mettre en évidence. C'est pourquoi nous n'avons pas utilisé cette méthode plus systématiquement. Notons cependant l'apparition d'un épaulement vers 3400 cm^{-1} , comme on l'avait constaté sur le polymère dissous dans l'acide sulfurique et reprécipité. Il pourrait signifier qu'on a, ici aussi, une rupture irréversible d'un certain nombre de liaisons hydrogène.

3/ Examen en R. P. E.

Les résultats obtenus sur les polyparaphénylène et polybenzidine téréphtalamides sont regroupés respectivement dans les tableaux 24a et 24b et sont reportés sur la figure 29.

Tableau 24a

Polyparaphénylène téréphtalamide (I)

Temps de chauffage en heures ($T=380^{\circ}\text{C}$)	0	3,5	8	10	18	24
Nombre de spins libres pour 1 g d'échantillon (Valeurs à multiplier par 10^{18})	0	1,15	1,5	1,6	1,9	2,2

Tableau 24b

Polybenzidine téréphtalamide (II)

Temps de chauffage en heures ($T = 380^{\circ}\text{C}$)	0	3,5	10	18	24
Nombre de spins libres pour 1 g d'échantillon (Valeurs à multiplier par 10^{18})	0	0,9	2,2	2,8	2,9

On constate que, durant les premières heures de chauffage, le nombre de spins libres est plus important pour le premier polymère que pour le second. Ce n'est plus vrai au delà de 6 h environ. Ce résultat est très différent des précédents et nous verrons ultérieurement comment il est possible de l'expliquer.

D) Résumé et conclusions de cette étude

Nous avons noté, au cours du chauffage à 380°C, que les produits volatils sont constitués essentiellement par :

- de la diamine : (paraphénylène diamine ou benzidine) qui est l'un des deux monomères initiaux.
- du gaz carbonique (CO₂)
- de l'eau

D'autre part, la perte de poids totale de l'échantillon est, dans la limite des erreurs expérimentales, égale à la somme des quantités de produits volatils formés.

Nous avons également remarqué que la viscosité intrinsèque augmente (il en est donc ainsi pour la masse moléculaire des produits résiduels) et mis en évidence, par R. P. E., des radicaux libres.

L'apparition de la diamine et du CO₂ peut s'expliquer par une dégradation limitée aux extrémités des chaînes, accompagnée d'une condensation augmentant la masse moléculaire des produits résiduels.

Un mécanisme de décarboxylation du type :



déjà proposé (65), pourrait rendre compte de la présence d'eau. Cependant les quantités prenant ainsi naissance, resteraient très inférieures à celles que nous avons déterminées.

Par ailleurs, aucun mécanisme de formation de la diamine ne peut s'accompagner d'un départ d'eau. Dans ces conditions, on doit imaginer qu'il existe une autre réaction responsable de l'apparition de cette dernière.

D'autre part, on voit mal comment le départ des molécules situées aux extrémités des chaînes crée des radicaux libres stables. Là encore, nous sommes obligés d'admettre qu'il existe un mécanisme de réaction autre que ceux envisagés.

L'hypothèse la plus simple consiste à supposer que la formation des radicaux libres est liée à celle de l'eau.

Pour tenter de vérifier les mécanismes précédents et notre

hypothèse, nous avons entrepris une expérimentation sur le polyparaphénylène téréphtalamide uniquement, en fonction de la température, à temps constant. Nous avons fixé celui-ci à 8 h car ce temps s'est révélé suffisant pour mettre en évidence le comportement thermique de nos polymères, à une température relativement basse.

SPECTRE I.R. DU PRODUIT RECUEILLI

SPECTRE I.R. DE LA PARA PHENYLENE DIAMINE

FIG. 30 : SPECTRE I.R. DU PARAAMINO N PHENYL BENZAMIDE

FIGURE 31

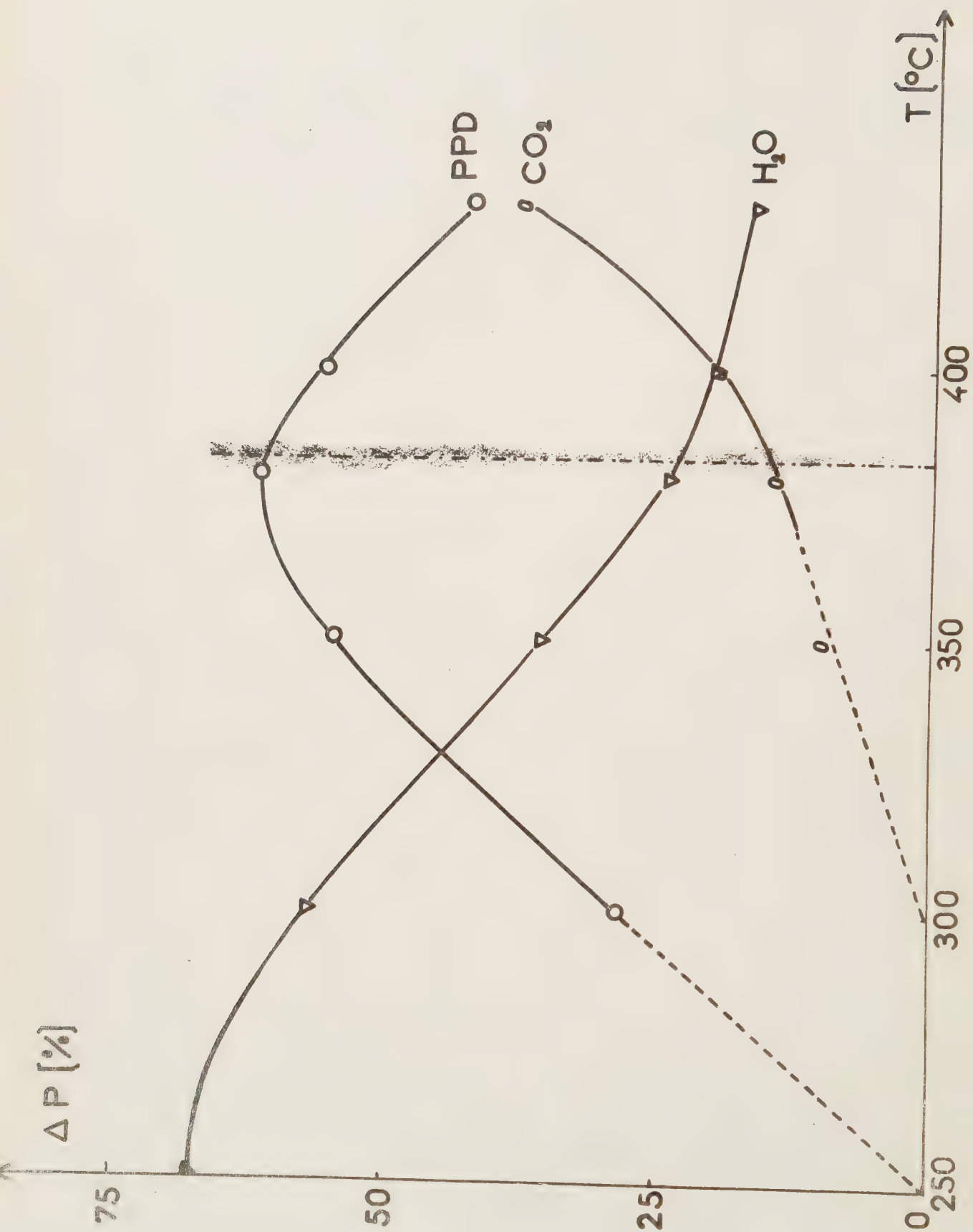


FIG. 31 : Poly p. phénylène tétréptalamide :

Evolution quantitative de chacun des produits volatils, par rapport à la perte de poids totale, en fonction de la température.

IV - EXPERIMENTATION A TEMPS CONSTANT, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, SUR LE POLYPARAPHENYLENE TERE-PHTALAMIDE .

A) Définition de la limite supérieure du domaine des températures étudié:

Jusque vers 425°C, il semble que les produits dégagés au cours du chauffage, soient composés exclusivement par de l'eau, du gaz carbonique et de la paraphénylène diamine (ou de la benzidine, dans le cas du polybenzidine téréphtalamide), du moins dans la limite de précision des méthodes expérimentales.

Au delà de cette limite, on constate que les cristaux déposés après refroidissement, s'ils ont un point de fusion sensiblement identique à celui de la paraphénylène diamine, ont un spectre infra-rouge différent. On note l'apparition de bandes d'absorption (à 1300 - 1640 - 2700 - 2900 cm^{-1}) dues à l'existence de liaisons C = O. Rappelons à ce propos que les chercheurs russes (4) ont mis en évidence, à haute température (500°C et plus), le para amino-N-phénylbenzamide. Celui-ci se formerait par hydrolyse de la fonction amide située en β du groupe terminal. Les produits solides que nous recueillons pourraient être constitués, notamment, par un mélange de la diamine et de ce dernier composé et ceci indiquerait la naissance de nouveaux mécanismes réactionnels de coupure. Sur la fig. 30 nous avons tracé le spectre I. R. du composé recueilli après 8 h de pyrolyse, à 440°C. On remarque qu'il présente certaines analogies avec ceux de la paraphénylène diamine et du para amino-N-phényl benzamide. Il semble, qu'en plus, on découvre également des liaisons $\text{C}\equiv\text{N}$ (à 2200-2300 cm^{-1}) ce qui montre la complexité des phénomènes se produisant à haute température.

Afin de ne pas entrer dans le domaine de rupture des chaînes, nous limiterons donc notre expérimentation à 425°C.

B) Résultats expérimentaux : détermination des produits volatils

L'expérimentation a été poursuivie avec le même appareillage que celui décrit au chapitre précédent. L'ensemble de nos résultats est regroupé dans le tableau 25 . Les pertes de poids sont exprimées comme précédemment, d'une part par rapport au poids initial de l'échantillon, d'autre part par rapport à la perte de poids totale. Ce sont ces dernières que nous avons reportées sur la figure 31 .

Polyparaphénylène téréphtalamide - Résultats

Tableau 25

Température(en degrés C) : Temps de chauffage : 8 h	250	300	350	380	400	425
Perte de poids totale en %	0,75	1,05	2,1	4,15	5,75	9,9
Perte en eau, % par rapport au poids initial de l'échantillon	0,5	0,6	0,75	1,0	1,15	1,65
Perte en eau, % par rapport à la perte de poids totale	66,6	57,1	35,7	24,1	20	16,6
Diamine, % par rapport au poids initial	---	0,3	1,15	2,57	3,2	4,25
Diamine, % par rapport à la perte totale	---	28,5	54,8	62	55,6	42,9
Perte en CO ₂ , % par rapport au poids initial	---	---	0,2	0,5	1,2	3,8
Perte en CO ₂ , % par rapport à la perte totale	---	---	9,5	12	20,9	38,3
Σ % des pertes par rapport au poids initial	0,5	0,9	2,1	4,07	5,55	9,7
Σ % des pertes par rapport à la perte de poids totale	66,6	85,6	99,8	98,1	96,5	97,8
Δx % : différence entre la somme des pertes en CO ₂ , H ₂ O, diamine et la perte de poids totale x	-0,25	-0,15	0	-0,08	-0,20	-0,20
100 $\Delta x / x$	33,3	14,3	0,2	1,9	3,5	2,2

On constate que :

1) dès 250°C, on met en évidence un départ d'eau, alors que dans la limite de sensibilité de notre expérimentation, on ne peut détecter un départ de CO₂ et de diamine. Ceci confirme que l'élimination de l'eau ne peut être totalement liée à la formation de CO₂ et qu'il existe un autre phénomène responsable de son apparition.

On note également, à cette température, que la quantité de produits volatils est sensiblement plus faible que la perte de poids totale ce qui ne signifie pas pour autant qu'il se dégage des éléments non identifiés mais que nous sommes trop proches de la limite de sensibilité de la méthode de dosage.

2) la diamine apparaît, en quantité décelable, à 300°C et le gaz carbonique, à 350°C. Le mécanisme de désamination nécessite donc une énergie moins grande que la décarboxylation.

On remarque, sur la figure 31, que :

1° le dégagement de l'eau évolue moins rapidement que celui du CO₂ et de la diamine.

2° jusqu'à 380°C environ, cette dernière se forme en pourcentage croissant, par rapport à la perte de poids totale des échantillons. Le départ de la diamine est d'ailleurs quantitativement le phénomène le plus important.

3° au delà de cette température et jusqu'à 425°C, la quantité de gaz carbonique qui apparaît, augmente plus rapidement que celle des autres produits.

Ceci peut s'interpréter de deux façons :

- ou bien le processus de décarboxylation devient prépondérant par rapport aux autres mécanismes de dégradation,
- ou bien il existe, à partir de 380°C, un autre phénomène qui, entrant en jeu, conduit également à la formation de gaz carbonique.

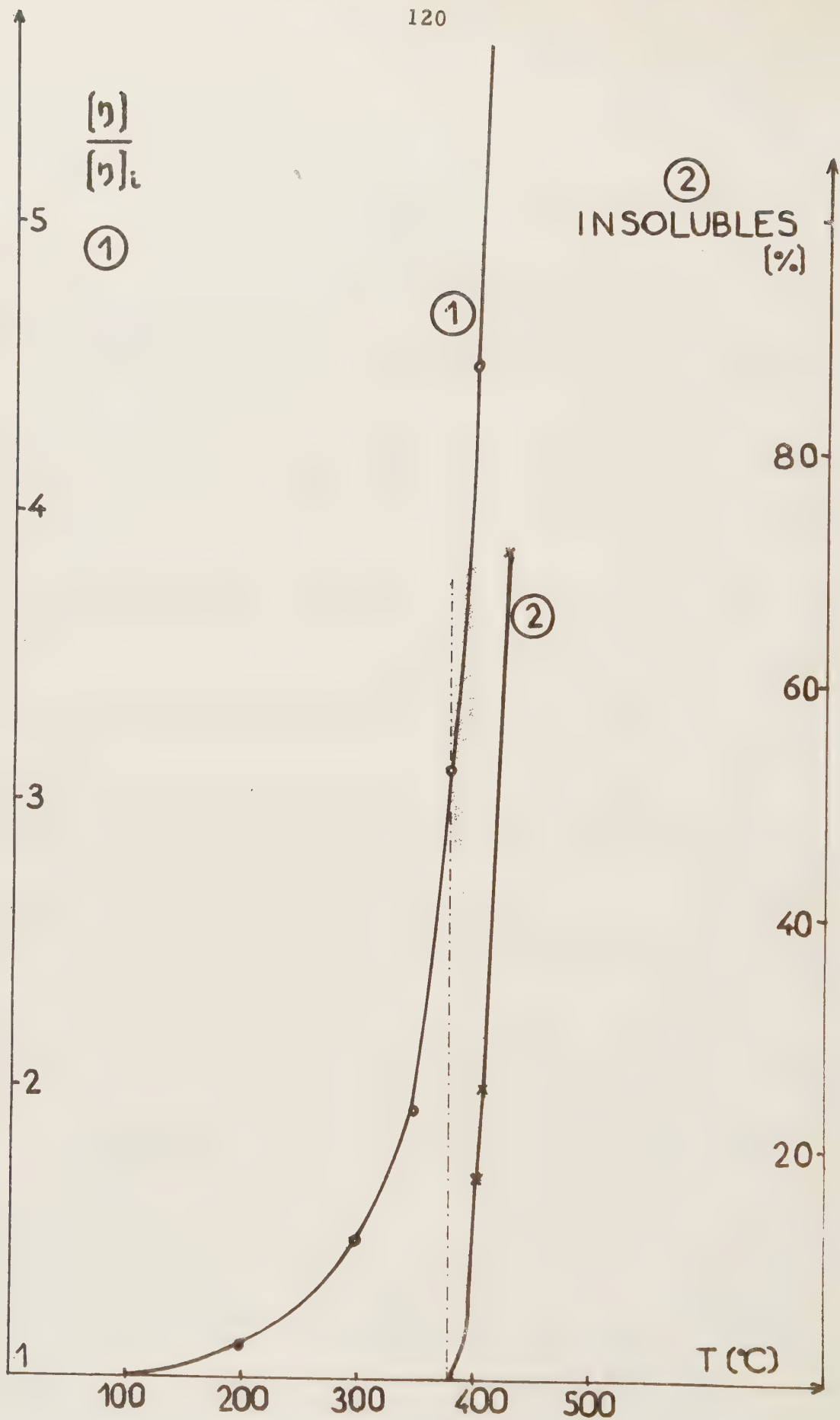


FIG. 32 : Poly p. phénylène téréphtalamide : évolution de la viscosité intrinsèque relative (courbe 1) et du taux de matières insolubles (courbe 2), en fonction de la température.

FIGURE 33

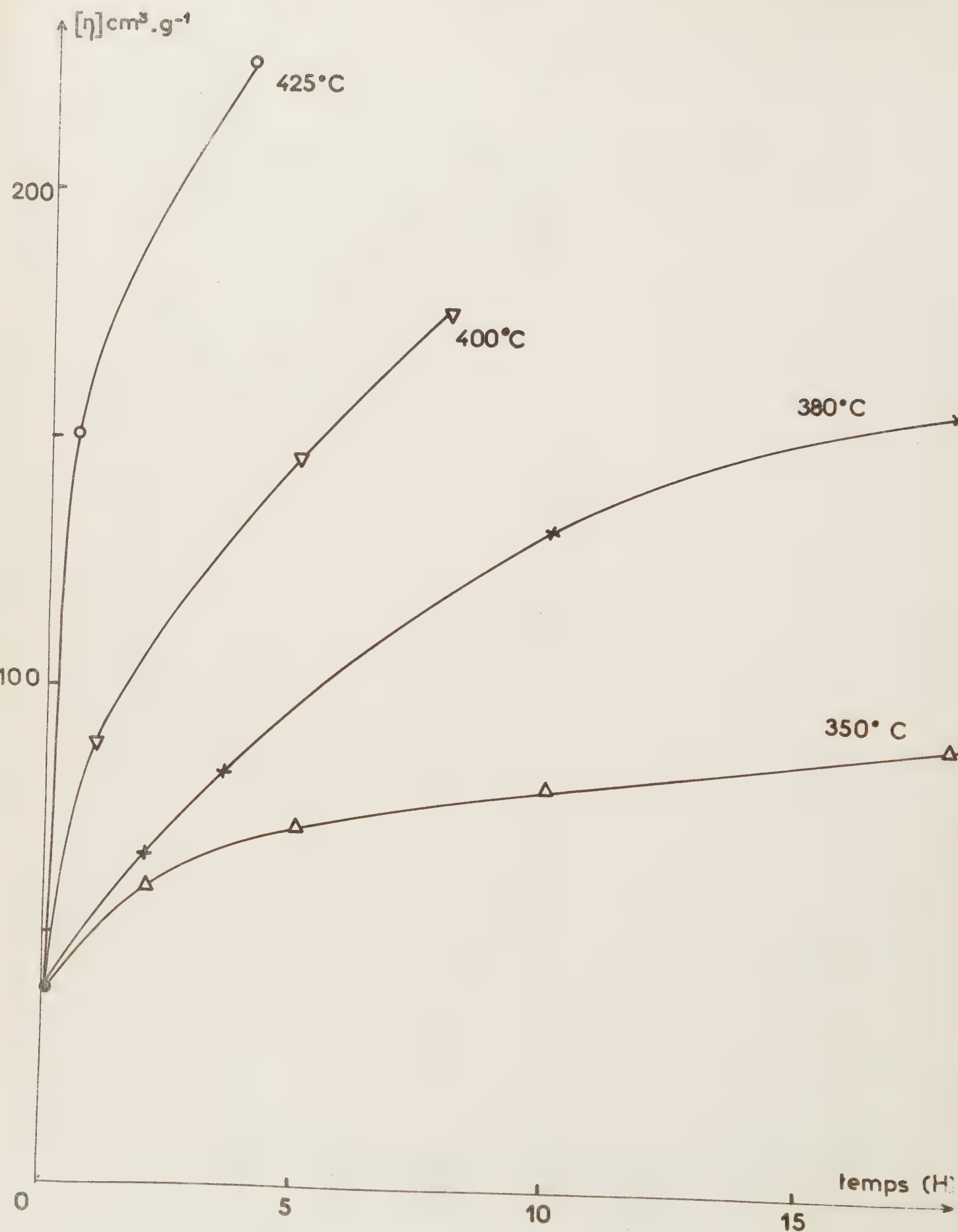


FIG. 33 : Evolution de la viscosité intrinsèque d'un poly p. phénylène téréphthalamide, en fonction du temps, à différentes températures.

C) Etude des résidus : mesures de viscosité intrinsèque

La mesure de la viscosité intrinsèque n'offre pas de difficultés particulières lorsque les échantillons sont portés à des températures inférieures ou égales à 380°C. Au delà de cette limite, le résidu devient de plus en plus insoluble à froid.

Afin de déterminer la concentration des solutions utilisées pour ces mesures, on opère de la façon suivante :

α) On filtre la partie insoluble, qui est lavée à l'acide sulfurique et à l'eau. On sèche ensuite puis on pèse. La concentration de la solution est alors calculée en faisant la différence entre le poids total de l'échantillon que l'on a tenté de dissoudre et le résidu insoluble recueilli.

β) On précipite une partie aliquote de la solution par addition d'eau. Le précipité est recueilli, lavé à l'acide sulfurique, puis à l'eau et séché. On le pèse ensuite et l'on en déduit la concentration.

Les deux méthodes donnent sensiblement le même résultat. On enregistre des différences de l'ordre de 5% environ.

Les viscosités intrinsèques et les taux de produits insolubles obtenus sur nos échantillons, après un chauffage de 8 h, à différentes températures, sont regroupés dans le tableau 26.

Dans le tableau 27 nous avons indiqué également les viscosités intrinsèques obtenues après une expérimentation complémentaire effectuée à 350°C, 380°C, 400°C, et 425°C, en fonction du temps.

On constate en se reportant aux courbes des figures 32 et 33, tracées à partir de ces deux tableaux :

- 1) qu'au dessus de 380°C, le taux de matières insolubles croît très rapidement,
- 2) que la viscosité intrinsèque de la partie soluble augmente, elle aussi, rapidement.

Tableau 26

Température en degrés C (temps de chauffage: 8 h)	25	100	200	300	350	380	400	406	425
$[\eta] \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	39	39	43	57	75	120	175	223	---
% produits insolubles	--	--	--	--	--	0	17	25	71,5
$\frac{[\eta]}{[\eta]_{\text{initiale}}}$	--	1	1,1	1,46	1,92	3,07	4,49	5,72	---

Tableau 27

Temps en heures \ Température en degrés C°	350	380	400	425
0,5	---	---	---	150
1	---	---	88	---
2	60	66	---	---
3,5	---	82,5	---	---
4	---	---	---	225
5	72	---	146	---
8	75	120	175	---
10	80	131,5	---	---
18	90	155	---	---

Si l'on rapproche ce fait, des résultats obtenus au paragraphe précédent, on remarque que l'augmentation du taux de produits insolubles évolue parallèlement à l'augmentation du pourcentage de CO_2 formé. Ceci est surtout sensible au delà de 380°C , c'est-à-dire au moment où le pourcentage de CO_2 prend une importance accrue par rapport aux autres produits volatils dégagés.

On constate également que, dès 200°C , la viscosité relative évolue légèrement alors que nous ne pouvons pas encore déceler les différents produits volatils, ce qui revient à dire que la viscosité intrinsèque est influencée par de faibles modifications de structure et, de ce fait, apparaît comme étant la mesure la plus sensible que nous ayons utilisée dans l'exploration des phénomènes.

V - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

A) Polyparaphénylène téréphtalamide

Lorsque l'on étudie le comportement thermique des polyamides aromatiques, on est tenté d'envisager tout d'abord des mécanismes de rupture des chaînes se produisant au niveau des liaisons amides, du moins aux températures les moins élevées.

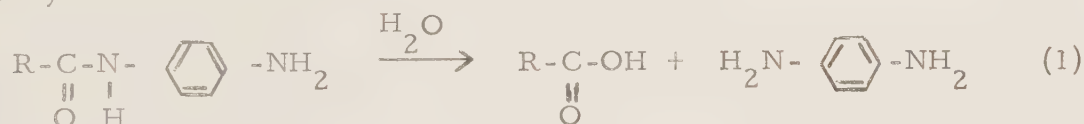
Dans le domaine des températures que nous avons exploré, les coupures au hasard le long de la chaîne sont impossibles car elles conduiraient à l'apparition de produits de masses moléculaires supérieures à celles de la diamine. D'autre part, si ces phénomènes existaient sans qu'il y ait des recombinaisons concomitantes, la viscosité intrinsèque des résidus devrait diminuer alors qu'elle augmente.

Nous considérerons donc que si de tels mécanismes peuvent être envisagés, leur importance est négligeable et qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte.

Nous allons, par contre, essayer de préciser parmi les processus possibles, ceux qui contribuent vraisemblablement à l'apparition des produits volatils que nous avons mis en évidence.

1/ Apparition de la diamine

On propose actuellement (5) pour justifier l'apparition de la diamine, dans la dégradation thermique des polyamides aromatiques, une hydrolyse des fonctions terminales :

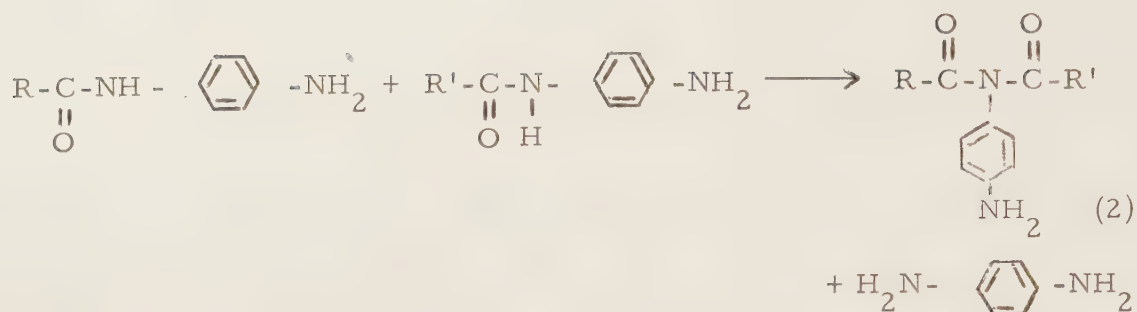


Cette hypothèse implique :

- la présence d'eau provenant, par exemple, d'un autre phénomène d'évolution.
- l'augmentation relative du nombre des groupes terminaux carboxylés, au fur et à mesure du traitement.

Par contre, la masse moléculaire des chaînes resterait pratiquement inchangée. Théoriquement, le nombre total de molécules de diamine formées est, au maximum, égal au nombre de groupements NH_2 initialement présents.

Un deuxième mécanisme, conduisant à une condensation, pourrait être également suggéré :



Celui-ci conduirait à une augmentation rapide de la masse moléculaire, à une perte totale en diamine, au plus, égale à 50% des groupements NH_2 initialement présents et n'impliquerait pas la présence d'eau.

Si nous nous référons à nos résultats expérimentaux, obtenus à différentes températures, sur le polyparaphénylène téréphtalamide nous constatons :

a) que l'eau apparaît avant la diamine, donc que le phénomène d'hydrolyse est possible.

b) que la formation de CO_2 est un phénomène d'autant plus important que la quantité de diamine dégagée est grande, ce qui peut s'expliquer par l'apparition, après la désamination, de groupes carboxyliques eux-mêmes décomposés en donnant de l'anhydride carbonique. En rapportant au nombre de groupes NH_2 terminaux, le nombre de molécules de diamine formées par gramme, nous obtenons les résultats indiqués dans le tableau 28.

Tableau 28

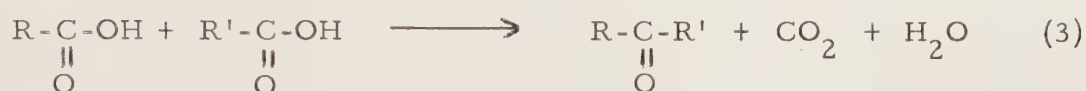
Temps de chauffage à 380°C en heures.	1	3,5	8	10	20	32
% de molécules de diamine formées, par rapport au % de groupes NH ₂ initiaux	17,6	31	46,7	50	54,8	59,2
=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====
Température de chauffage pendant 8 h.	250	300	350	380	400	425
% de molécules de diamine formées, par rapport au % de groupes NH ₂ initiaux	--	5,45	20,8	46,7	58	77

De l'examen de ce tableau il ressort que, pour une durée de chauffage supérieure à 10 heures, à 380°C, le nombre de molécules de diamine apparues, dépasse 50 % des groupements NH₂ présents initialement et ceci bien que la réaction de désamination ne soit pas encore complète.

Nous admettons donc que le premier mécanisme proposé peut rendre compte du processus de désamination, ce qui implique une consommation d'eau dont nous aurons à tenir compte ultérieurement.

2/ Apparition du gaz carbonique

Le mécanisme de décarboxylation suivant a déjà été proposé (65).



Il entraîne la formation simultanée de gaz carbonique et d'eau en quantités équimoléculaires.

On peut cependant, dès à présent, faire remarquer que, dans notre cas, la réaction (3) n'est pas le seul processus d'apparition de l'eau. En effet, celle-ci peut être détectée au cours d'un chauffage de 8 h à 250°C, alors que le gaz carbonique n'est décelé qu'à 350°C. Par ailleurs, en tenant compte de la réaction (1), le nombre de moles d'eau réellement libérées serait supérieur à ce que laisserait prévoir la seule réaction (3).

Cette dernière pourrait également être, en partie, responsable de l'augmentation du poids moléculaire, donc de la viscosité intrinsèque du résidu de la dégradation mais, là encore, ce n'est certainement pas le seul mécanisme de condensation puisque cette viscosité commence à augmenter dès 250°C.

Dans le tableau 29, nous avons exprimé le pourcentage de molécules de CO₂ dégagées, par rapport au nombre de groupes carboxyliques initialement présents dans le polymère de départ.

Tableau 29

Temps de chauffage à 380°C (en heures)	1	3,5	8	10	20	32
% de molécules de CO ₂ formées par rapport au % de COOH initiaux	6,8	15,9	22,7	24,0	28,9	32,8
Température de chauffage pendant 8 heures	--	300	350	380	400	425
% de molécules de CO ₂ formées par rapport au % de COOH initiaux	--	--	9,1	22,7	54,5	174

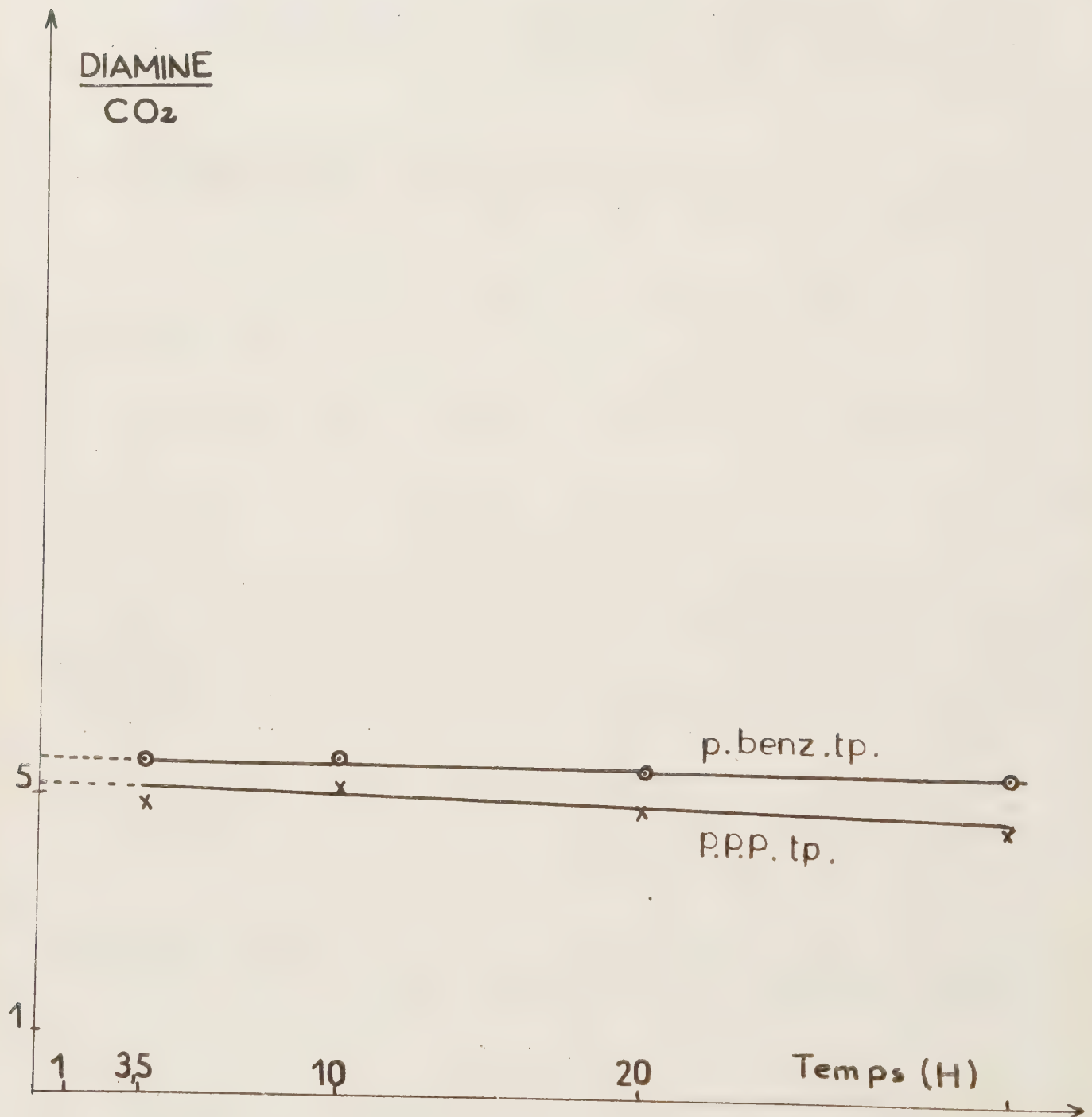


FIG. 34 : Evolution du rapport Diamine formée / CO_2 dégagé, en fonction du temps, à 380°C .

Si l'on se réfère à l'équation (3), le pourcentage de molécules de gaz carbonique dégagé devrait être, au maximum, égal à 50% des groupes carboxyliques initialement présents et, si l'on suppose qu'il y a désamination totale ce pourcentage serait porté au plus à 100%. Cependant il est difficile de considérer que la décarboxylation puisse être complète car cette réaction ayant lieu à l'état solide, elle n'est possible que si les groupes carboxyliques terminaux sont suffisamment proches.

En reportant les résultats obtenus à 380°C, en fonction de l'inverse des temps, l'extrapolation à temps infini, pour aussi imprécise qu'elle soit, semble bien indiquer que le pourcentage de gaz carbonique dégagé est au moins de 50%.

Par contre, on constate qu'après un chauffage de 8 h, à 425°C, ce pourcentage est très supérieur à 100%. Ceci ne peut s'expliquer par la seule réaction (3). On est obligé d'admettre que d'autres mécanismes de dégradation entrent en jeu, ce qui confirme nos observations précédentes. Dès cette température, il est probable que les réactions ne se limitent plus aux groupements immédiatement voisins des extrémités de la chaîne et qu'il y a rupture de cette dernière.

Comparons maintenant le rapport en poids : diamine formée/ CO_2 dégagé. Les résultats obtenus, au cours d'un chauffage à 380°C, pour le polyparaphénylène téréphtalamide et le polybenzidine téréphtalamide sont reportés sur la figure 34. On constate que ce rapport varie linéairement avec le temps de chauffage, que les droites représentatives sont sensiblement parallèles et que leur pente est faible.

Il paraît donc y avoir corrélation entre les phénomènes de désamination et de décarboxylation, ce qui tendrait à montrer qu'ils se produisent respectivement selon les mécanismes (1) et (3).

Dans le tableau 30 nous avons reporté, pour le polyparaphénylène téréphtalamide, le même rapport déterminé à différentes températures, le temps de chauffage étant fixé à 8 heures.

Tableau 30

Température (degrés C)	300	350	380	400	425
Rapport en poids diamine/ CO_2		5,7	5,0	2,6	1,1
Rapport en nombre de moles: diamine/ CO_2	--	2,07	1,96	0,94	0,4

On constate que ce rapport décroît lorsque la température s'élève ; autrement dit, la décarboxylation devient relativement plus importante que la désamination. Ce résultat apporte une présomption supplémentaire en faveur du mécanisme de réaction (1) : en effet, la désamination étant plus rapide lorsque la température augmente, des groupes carboxyliques susceptibles de réagir facilement entre eux, apparaîtraient en lieu et place des groupes aminés terminaux et donneraient donc du gaz carbonique.

En définitive, l'analyse de ces résultats nous conduit à conclure que la désamination et la décarboxylation se produisent probablement selon les mécanismes (1) et (3) essentiellement, du moins dans le domaine des températures inférieures à 400°C environ. D'autres réactions, si elles existent, n'interviennent que comme des phénomènes secondaires.

Il nous faut maintenant expliquer d'où provient l'eau responsable de la désamination d'une part, ainsi que celle qui est recueillie au cours du traitement thermique d'autre part.

3/ Formation de l'eau

Si l'on se reporte au tableau 25 relatif au polyparaphénylène téréphtalamide chauffé durant 8 heures à différentes températures, on constate, dans la limite de la précision de nos déterminations que :

- 1) l'eau apparaît seule dès 250°C
- 2) la diamine se forme à partir de 300°C. Si l'on admet que c'est par suite d'un mécanisme d'hydrolyse, on peut considérer qu'il y a consommation d'eau dès cette température, donc que la quantité dosée est inférieure à la quantité formée réellement.
- 3) le gaz carbonique apparaît, en quantité décelable, seulement à partir de 350°C. Si l'on suppose raisonnablement qu'il est la conséquence de la réaction (3) on peut alors considérer qu'il lui correspond une quantité d'eau équimoléculaire, s'ajoutant à celle qui est produite par ailleurs.

Au delà de 350°C, l'eau dégagée au cours de la thermolyse est donc la résultante d'un ensemble de réactions élémentaires se produisant avec des constantes de vitesse différentes selon la température envisagée.

Il convient alors de rechercher quels sont le ou les mécanismes élémentaires responsables de l'apparition de l'eau, dès 250°C.

Malgré un chauffage préalable de 4 heures à 110°C, sous un vide de 10^{-1} torr, on pourrait admettre que l'eau "d'hydratation" n'a pas été totalement éliminée et se libère à plus haute température. Si cette hypothèse n'est pas à rejeter, elle n'explique cependant pas pourquoi il apparaît des radicaux libres et pourquoi la viscosité intrinsèque du pyrolysate augmente dès 250°C.

D'autres hypothèses relatives à l'étude des nylons ont été

avancées dans la littérature :

- a) une réaction de condensation entre groupes amides et fonctions amines terminales (65)



- b) une réaction entre groupes amides et fonctions acides terminales (65)



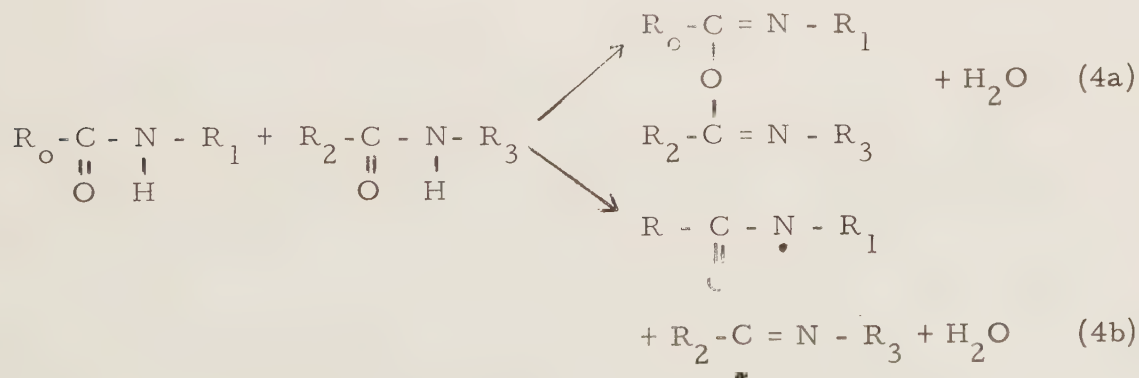
On pourrait y ajouter également la poursuite de la polycondensation



Ces trois hypothèses ne traduisent pas non plus l'apparition des radicaux libres. D'autre part, elles impliquent la participation de fonctions amines et acides terminales, ce qui est peu vraisemblable, compte tenu de l'importance des réactions de désamination et de décarboxylation se produisant ultérieurement.

La réaction entre groupes amides, également proposée (66), semble plus plausible :

Elle se déroulerait, en effet, selon les schémas réactionnels suivants :



Les réactions 4a et 4b se produiraient simultanément en fonction des possibilités stériques de pontage.

Elles expliqueraient à la fois, l'augmentation de la viscosité intrinsèque du pyrolysats dès 250°C et l'apparition de radicaux libres stables.

A titre indicatif, si l'on suppose que les processus 1, 3, 4a et 4b sont les seuls intervenant dans la formation ou la consommation d'eau au cours de la pyrolyse, on peut calculer que, pour un chauffage de 18 heures à 380°C, le rapport du nombre de molécules d'eau formées au nombre de groupes amides initialement présents dans le pyrolysats est de 8,83%, ce qui revient à dire que 17,6% des liaisons amides initiales ont réagi pour donner, soit une réticulation, soit des radicaux libres. Ceci est suffisant pour qu'il se forme des molécules tridimensionnelles insolubles, ce qui est en accord avec le fait expérimental, au delà de 18 h de chauffage.

Bien que l'on ne puisse évidemment exclure totalement d'autres processus, les mécanismes élémentaires 1, 3, 4a et 4b semblent ainsi rendre compte convenablement, dans le domaine des températures exploré, des phénomènes observés au cours de la pyrolyse du polyparaphénylène téréphtalamide.

B) Polybenzidine téréphtalamide

Nous avons pu constater au cours de l'étude expérimentale que les produits de dégradation de ce polymère sont similaires à ceux du polyparaphénylène téréphtalamide.

Les courbes de perte de poids des deux polycondensats, notamment à 380°C en fonction du temps, présentent également une forte analogie. Cependant, pour le polybenzidine téréphtalamide, les quantités de produits dégagés sont environ la moitié de celles obtenues avec le polyparaphénylène téréphtalamide, dans les mêmes conditions. Si les viscosités intrinsèques des pyrolysats évoluent d'une manière analogue, par contre le nombre de spins libres formés est plus important dans le cas du polybenzidine téréphtalamide.

En supposant que les mécanismes de la pyrolyse sont les mêmes que précédemment, ces différences s'expliquent alors fort bien.

En effet, par suite de l'asymétrie du motif élémentaire dans ce cas, un groupe amide sur deux, de la chaîne, peut réagir pour donner une molécule d'eau avec un groupe d'une chaîne voisine. Par ailleurs, l'encombrement des chaînes étant plus important, la réaction 4b se produira plus fréquemment que la réaction 4a, donc il apparaîtra plus de

spins libres. La quantité de diamine formée selon les mécanismes retenus précédemment, étant conditionnée par les processus 4a et 4b, il est normal que celle-ci soit plus faible. Il en est de même pour le gaz carbonique.

Ces résultats semblent bien indiquer que l'ensemble des phénomènes de pyrolyse à basse température, pour les polyamides aromatiques, est gouverné par l'apparition préalable de l'eau, comme cela paraît être également le cas pour les polyamides aliphatiques et que toute amélioration de la stabilité thermique de ces produits ne peut être envisagée qu'en inhibant les réactions de type 4a et 4b.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de ce travail, nous avons préparé deux polyamides aromatiques de structure voisine et de masse moléculaire sensiblement identique : le polyparaphénylène téréphtalamide et le polybenzidine téréphtalamide.

L'étude de leur comportement thermique, à des températures assez basses pour éviter la coupure des chaînes, nous a permis de mettre en évidence des processus élémentaires de dégradation. Ils peuvent rendre compte à la fois de la nature des produits dégagés et de l'évolution des pyrolysats.

Comme dans le cas des polyamides aliphatiques, on remarque qu'il se produit essentiellement un départ des molécules situées aux extrémités des chaînes, selon deux mécanismes :

- a) une désamination hydrolytique
- b) une décarboxylation, favorisée par la réaction précédente.

Au départ de ces réactions, on doit admettre que se trouve l'eau dont il est important de connaître l'origine.

Elle n'est certainement pas composée uniquement d'eau "d'hydratation" qui n'a pas été éliminée au cours du prétraitement initial.

E. P. KRASNOV et ses collaborateurs (4) ont, en effet, montré qu'après un traitement sous vide entre 100 et 120°C, on en retrouvait seulement 0,2 à 0,3 % par rapport au poids de l'échantillon de départ. Or, au cours d'un traitement de 8 heures à 250°C, nous en dosons déjà une quantité qui représente 0,5 % du poids de la prise d'essai.

D'autre part, l'apparition de spins libres stables et l'augmentation de la viscosité intrinsèque des polycondensats, sensible avant le déclenchement de tout autre phénomène, confirment qu'il existe un mécanisme réactionnel à la base de la formation de l'eau. Celui que nous avançons, à savoir la condensation entre groupes amides voisins, semble être le seul capable d'expliquer l'ensemble des faits expérimentaux.

Les trois schémas proposés traduisent, dans le domaine des températures étudié, l'évolution thermique des polycondensats. Sans vouloir exclure totalement d'autres réactions possibles, on peut affirmer qu'elles sont d'une importance secondaire.

Il ressort donc de ce travail que pour améliorer la stabilité thermique des polyamides en général, il conviendrait, soit d'empêcher la formation de l'eau, soit de fixer celle-ci à l'intérieur du milieu, afin d'éviter une désamination par hydrolyse. Pour ce faire, dans le premier cas, il faudrait modifier les groupes amides mais dans ces conditions, les ponts hydrogène qui donnent à ces produits leurs propriétés particulières n'existeraient plus et l'on changerait considérablement leurs caractéristiques. Par contre l'introduction d'un agent stabilisateur susceptible de fixer l'eau dès sa formation, augmenterait probablement les performances thermiques de ces polymères.

Ceci n'est vérifiable, de façon concluante, que par une expérimentation à l'échelle semi-industrielle, que les moyens dont nous disposons ne nous ont pas permis d'effectuer.

BIBLIOGRAPHIE

- 01 - E. E. MAGAT,
U.S. Patent, Du Pont Company 2831 834 (4/12/1958).
- 02 - O. Y. A. FEDOTOVA, M. KERBER, I. P. LOSEV,
Vysokomol Soedin. 2, 1020 (1961).
- 03 - H. MARK, S. M. ATLAS, N. OGATA,
J. Polym. Sc. 61, S 49, (1962).
- 04 - E. P. KRASNOV, V. M. SAVINOV, L. B. SOKOLOV, V. I. LOGUNOVA,
V. K. BELYAKOV, T. A. POLYAKOVA,
Vysokomol Soedin 8 380 (1966).
- 05 - E. P. KRASNOV, V. I. LOGUNOVA, L. B. SOKOLOV,
Vysokomol Soedin 8 1970 (1966).
- 06 - I. REICHEL, E. SCHONBERGER,
Acad. républ. popul. roumaine. Timisoare Stadüceretari
stünt chim. 6, 81 (1959).
- 07 - V. V. KORSHAK, T. M. FRUNZE, L. V. KOZLOV,
Izv. Akad. Nank. URSS Otd. Khim. Nank. 2226, (1962) .
- 08 - V. V. KORSHAK, S. V. VINOGRADOV, T. M. FRUNZE,
A. S. LEBEDEV, V. V. KURASHEV,
Vysokomol Soedin 3, 984, (1961).
- 09 - Handbook of chemistry and physics, 44e edition.
- 10 - G. ROQUES, J. NEEL,
Bull. Soc. Chim. France, 9, 3377 , (1967).
- 11 - G. H. GRANT, C. N. HINSHELWOOD,
J. Chem. Soc. 2, 1351, (1933).
- 12 - H. K. HALL, P. W. MORGAN,
J. Org. Chem. 21, 249, (1956).
- 13 - H. K. HALL,
J. Am. Chem. Soc. 77, 5993, (1955).
- 14 - P. W. MORGAN, S. L. KWOLEK,
J. Polym. Sc. part A, 2, 181 (1964).
- 15 - P. W. MORGAN, S. L. KWOLEK,
J. Polym. Sc. part A, 2, 2693 (1964).
- 16 - G. ROQUES ,
Thèse de doctorat, Fac. Sciences Nancy, 1 Juin 1967.

- 17 - P. W. MORGAN, S. L. KWOLEK, L. WITTBECKER, EMERSON,
J. Polym. Sc. 40, 289, (1959).
- 18 - P. W. MORGAN, S. L. KWOLEK,
J. Polym. Sc. 62, 33, (1962).
- 19 - W. R. SORENSEN, T. W. CAMPBELL,
Preparative methods of polymer chemistry Interscience
publishers, New-York.
- 20 - P. W. MORGAN,
Condensation polymers (1965) Interscience publishers ,
New-York.
- 21 - T. M. FRUNZE, V. V. KORSHAK, V. V. KURASHEV, P. A. ALIEVSKU,
Vysokomol Soedin 1, 1795, (1959).
- 22 - POLYMER LETTERS, 2, 955, (1964).
- 23 - L. B. SOKOLOV, T. V. KUDIM ,
Vysokomol Soedin, 2, 698 (1960).
- 24 - L. V. TURETSKU, L. B. SOKOLOV,
Vysokomol Soedin, 3, 1449 (1961).
- 25 - O. Y. A. FEDOTOVA, M. KERBER, I. P. LOSEV,
Vysokomol Soedin, 3, 1524 (1961).
- 26 - L. B. SOKOLOV, T. V. KUDIM,
URSS 132401 (5/10/1960).
- 27 - V. E. SHASHOUA, W. M. EARECKSON,
J. Polym. Sc. 40, 343 (1959).
- 28 - P. PIGANIOL, H. JEAN, G. VALLET, C. WIPPLER,
Détermination des masses moléculaires. Monographie de
chimie organique. Masson (1961).
- 29 - M. P. APPLEBEY,
J. Chem. Soc. , 97, 2000 (1910).
- 30 - K. H. MEYER, VAN DER WIJCK,
J. Chim. Phis. 32, 549, (1935) .
- 31 - G. VALLET,
Thèse de doctorat ès sciences, Strasbourg (15/7/1952).
- 32 - R. L. CLARKE, A. MOORADIAN, P. LUCAS, T. J. SLAUSON,
J. Amer. Chem. Soc. 71 2821 (1949) .
- 33 - V. GRIGNARD,
Traité de Chimie organique, 12, 330 (1941).
- 34 - P. W. MORGAN,
Condensation polymers. Interscience publishers (1965).

- 35 - J. MATHIEU, A. ALLAIS,
Principes de synthèse organique, Masson éditeur (1957).
- 36 - B. TCHOUBAR,
Les mécanismes réactionnels de chimie organique,
Dunod, (1964).
- 37 - J. PRESTON,
J. Polym. Sc. part A, 4, 529 (1966).
- 38 - E. BUTTA, S. de PETRIS, V. FROSINI, M. PASQUINI,
European Polymer Journal 7 (1971).
- 39 - K. NAKANISHI ,
Infrared absorption spectroscopy Nankodo, Tokyo (1964).
- 40 - A. D. CROSS,
Introduction to practical infrared spectroscopy, Butherworths
London (1959).
- 41 - G. HARGREAVES,
Polymer letters, 2, 29, (1964).
- 42 - Cel. Corps of America US. Patent 3, 081, 273 (12/3/1963).
- 43 - H. MARK,
Conférence, C. R. M. Strasbourg (1966).
- 44 - P. W. MORGAN, S. L. KWOLEK,
J. Polym. Sc., part A, 1, 1147 (1963).
- 45 - C. AUBINEAU ,
Thèse Paris (Juin 1966).
- 46 - P. W. ALLEN,
Techniques of polymer characterisation, Butherworths ,
London (1959).
- 47 - J. E. WALTZ, G. B. TAYLOR,
Analyt. chem. 19, 448 (1947).
- 48 - W. SCHEFER,
Textierdsch 10 279 (1955) .
- 49 - YU HUAIWANG,
Acta chim. 22 305 (1956).
- 50 - M. HANUS, G. VALLET,
C. R. Acad. Sc. Paris 263 708 (1966).
- 51 - J. P. PETERS, D. D. VAN SLYKE,
Quantitative clinical chemistry, VOL. II (methods) p. 385
Baltimore Williams and Wilkins Co (1932).
- 52 - D. D. VAN SLYKE,
J. Biol. Chem. , 9 185 (1911) .

- 53 - D. G. DOHERTY , C. L. OGG,
Ind. Eng. Chem. (analytical ed.) 12 751 (1943).
- 54 - R. A. DINE HART, B. J. C. MOORE, W. W. WRIGHT,
J. Polym. Sc. , B2 369 (1964).
- 55 - O. Y. A. FEDOTOVA, M. KERBER, I. P. LOSEV,
Vysokomol Soedin 3 1528 (1961).
- 56 - B. L. ZETLIN, B. I. GAVRILOV, I. A. BELIKOVSKAIA,
B. B. KOCHKIN,
Zavodsk. labor. 22 352 (1956).
- 57 - MADORSKY,
Thermal degradation of organic polymers, Interscience
publishers (1964).
- 58 - R. SIMHA, L. A. WALL, P. J. BLATZ,
J. Polymer Sc. 5 615 (1950).
- 59 - R. SIMHA, L. A. WALL,
J. Phys. Chem. , 56 707 (1952).
- 60 - R. AUDEBERT,
Thèse de doctorat ès sciences, Paris (10/5/1967).
- 61 - FOSTER GRANT,
Co Inc. Brit. 967807 (26/8/1964). US. appl.
- 62 - D. J. INGRAM,
Free radicals as studied by e. p. r. (Butherworths London
1958) .
- 63 - D. E. AUSTEN, D. J. INGRAM, J. G. TAPLEY,
Trans. Faraday Soc. 54 400 (1958).
- 64 - J. VIALLE,
Thèse de doctorat de spécialité, Lyon (9/10/1967).
- 65 - B. KAMERBEEK, G. H. KROES, W. GROLLE,
Symposium Londres sept. 1960,
S. C. I. Monograph n° 13 Gordon and Beach, New-York.
- 66 - B. G. ACHHAMMER, F. W. REINHART, G. M. KLINE,
J. Res. Nat. Bur. Std. 46-5 (1951).

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
<u>PREMIERE PARTIE</u>	
<u>I- PREPARATION DES POLYCONDENSATS</u>	
A) Obtention des monomères	7
A ₁) Dichlorure de téréphtaloyie	7
A ₂) Paraphénylène diamine	8
A ₃) Benzidine	8
B) Synthèse des polymères	9
B ₁) Choix de la méthode de polycondensation	9
α) Généralités -bibliographie	9
β) Essais préliminaires	15
1- appareillage	15
2- mode opératoire général	15
3- résultats obtenus sur le polyparaphé- nylène téréphtalamide	16
4- application au polybenzidine téréphtala- mide	27
5- Choix d'une méthode standard	28
B ₂) Préparation "type" des polytéréphtalamides selon le mode opératoire retenu	29
C) Purification des polymères	30
<u>II- CARACTERISATION DES POLYTÉREPHTALAMIDES</u>	
A) Couleur	32
B) Point de fusion	33
C) Analyse élémentaire	33
D) Etude de l'absorption infra-rouge	39
E) Solubilité	40
F) Détermination de la masse moléculaire	43
1) Viscosité intrinsèque	43
2) Dosage des groupes aminés terminaux	47
3) Calcul de la masse moléculaire moyenne en nombre	56

DEUXIEME PARTIEETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE DEUX
POLYTEREPHTALAMIDES

I- <u>DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES ET ORIENTATION DE NOTRE TRAVAIL.</u>	61
II- <u>DEFINITION DU DOMAINE DES TEMPERATURES A ETUDIER.</u>	69
A) Etude de la thermobalance	69
1/ Dispositif expérimental	69
2/ Mode opératoire	70
3/ Résultats expérimentaux: thermogravimétrie. .	77
4/ Examen des courbes	77
B) Mise en évidence d'un mécanisme de nature radica- laire	84
1/ Appareillage	84
2/ Préparation des échantillons	84
a) four utilisé	85
b) mode opératoire	85
3/ Résultats	86
4/ Validité et interprétation de la courbe.	91
$(R^*) = f (T)$	
III- <u>EXPERIMENTATION, A 380°C, EN FONCTION DU TEMPS</u>	95
A) Caractérisation des produits volatils apparus au cours du chauffage	95
B) Méthodes de dosage des produits formés	97
1/ Dosage de l'eau	97
2/ Dosage du gaz carbonique	98
3/ Dosage de diamine	98
4/ Résultats des dosages	101
C) Etude des produits de dégradation résiduels.	107
1/ Détermination de la viscosité intrinsèque de leurs solutions sulfuriques.	107
2/ Examen du spectre infra-rouge	111
3/ Examen en R. P. E.	111
D) Résumé et conclusions de cette étude	112

	<u>Pages</u>
IV - <u>EXPERIENCE A TEMPS CONSTANT, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, SUR LE POLYPARAPHENYLENE TERE-PHTALAMIDE</u>	117
A) Définition de la limite supérieure du domaine de température étudié	117
B) Résultats expérimentaux : détermination des produits volatils	117
C) Etude des résidus : mesure de viscosité intrinsèque....	123
V - <u>DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	125
A) Polyparaphénylène téréphtalamide	125
1/ Apparition de la diamine	125
2/ Apparition du gaz carbonique	127
3/ Formation de l'eau	130
B) Polybenzidine téréphtalamide	132
CONCLUSIONS GENERALES	135
BIBLIOGRAPHIE	137
TABLE DES MATIERES	141

Vu

Les Membres du Jury :

MM. Ch. EYRAUD

G. VALLET

A. GUYOT

G. GAILLARD

Vu et approuvé

Le Directeur de l'U.E.R.
de Chimie et Biochimie

D. GAUTHERON

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 11 janvier 1972

Le Président de l'Université

Claude Bernard

J. BOIDIN

